

# **Strukturierung polymerer Systeme: Einfluß auf die Emissionseigenschaften organischer Leuchtdioden**

**Dissertation**

zur

Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

dem

Institut für Physikalische, Kern- und Makromolekulare Chemie,  
Fachbereich Chemie  
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

**Georg Lüssem**

aus Bochum

Marburg/Lahn 1998

Vom Institut für Physikalische, Kern- und Makromolekulare Chemie, Fachbereich Chemie der Universität Marburg als Dissertation angenommen am 23.02.1998.

Erstgutachter: Prof. Dr. J. H. Wendorff

Zweitgutachter: Prof. Dr. H. Bäßler

Tag der mündlichen Prüfung: 23.02.1998



# Inhaltsverzeichnis

## 1 EINLEITUNG (KAP1.PS)

**1.1 Polymere als Materialien für organische Leuchtdioden** Fehler! Textmarke nicht definiert.

**1.2 Flüssigkristalline Polymere: Strukturen, Eigenschaften und Bedeutung** 2

1.2.1 Der flüssigkristalline Zustand 2

1.2.2 Flüssigkristalline Polymere 4

**1.3 Strukturierung von polymeren Systemen für Anwendungen in Leuchtdioden** 5

1.3.1 Chemische Strukturgebung 6

1.3.2 Physikalische Strukturgebung 7

**1.4 Zielsetzung der vorliegenden Arbeit** 7

## 2 GRUNDLAGEN (KAP2.PS) 10

**2.1 Aufbau einer organischen LED und funktionsrelevante physikalische Prozesse** 10

**2.2 Erzeugung von Orientierungsordnung** 13

2.2.1 Orientierung von Flüssigkristallen mittels Oberflächenstrukturierung und anderer Verfahren 13

2.2.2 Orientierung nicht-flüssigkristalliner Materialien 15

**2.3 Mathematische Beschreibung der Orientierungsordnung** 16

**2.4 Experimentelle Bestimmung von Ordnungsparametern** 19

**2.5 Modell zur Beschreibung des Polarisationszustandes von Licht** 22

**2.6 Universal-Fourier-Polarimetrie** 25

**2.7 Optische Eigenschaften cholesterischer Flüssigkristalle** 28

## 3 ORIENTIERBARKEIT POLYMERER SYSTEME UND LINEARPOLARISATION DER EMISSION (KAP3A.PS) 33

**3.1 Substanzen und Materialien** 33

3.1.1 Polyimide 33

3.1.2 Kalamitische Hauptkettenpolymere 34

3.1.3 PPV 36

3.1.4 Substrate 37

**3.2 Experimentelles (KAP3B.PS)** 38

3.2.1 Probenpräparation 38

3.2.1.1 Reinigung 38

3.2.1.2 Spin-Coating 38

3.2.1.3 Orientierungsverfahren 40

3.2.1.4 Diodenherstellung	41
3.2.2 Meßmethoden	42
<b>3.3 Ergebnisse und Diskussion (KAP3C.PS)</b>	<b>45</b>
3.3.1 Polyimide	45
3.3.1.1 Spin-Coating-Verhalten	45
3.3.1.2 Oberflächenstruktur	47
3.3.1.3 Elektronisches Verhalten	50
3.3.2 Kalamitische Hauptkettenpolymere	51
3.3.2.1 Phasenverhalten und Struktur	51
3.3.2.2 Untersuchungen zur Orientierbarkeit	52
3.3.2.3 Relaxationsdynamik	58
3.3.2.4 Diodenverhalten	60
3.3.3 PPV	61
3.3.3.1 Untersuchungen zur Orientierbarkeit	61
3.3.3.2 Untersuchungen zur Strukturbildung	62
<b>3.4 Zusammenfassung</b>	<b>65</b>
 <b>4 HELICALE SYSTEME: ELLIPTISCHE POLARISATION DER EMISSION</b>	
<b>(KAP4.PS)</b>	<b>68</b>
<b>4.1 Substanzen und Materialien</b>	<b>68</b>
4.1.1 Niedermolekulare cholesterische Systeme	68
4.1.2 Oligosiloxane	68
4.1.3 Emitterfarbstoffe und Auswahl der Filter	70
<b>4.2 Experimentelles</b>	<b>71</b>
4.2.1 Probenpräparation	71
4.2.2 Kalibrierung des Universal-Fourier-Polarimeters	71
4.2.3 Messung der Depolarisationsfähigkeit eines Lichtleiters	73
<b>4.3 Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>74</b>
4.3.1 Bestimmung von Ganghöhe und Helixdreh Sinn	74
4.3.1.1 Niedermolekulare Systeme	74
4.3.1.2 Oligomere Systeme	76
4.3.2 Polarimetrie	78
4.3.2.1 Niedermolekulare Systeme	78
4.3.2.2 Oligomere Systeme	79
<b>4.4 Zusammenfassung</b>	<b>81</b>
 <b>5 MEHRSCICHTSYSTEME: CHARAKTERISIERUNG UND DIFFERENZIERUNG MITTELS RÖNTGENREFLEKTOMETRIE (KAP5.PS)</b>	<b>83</b>
<b>5.1 Allgemeines</b>	<b>83</b>
<b>5.2 Substanzen und Materialien</b>	<b>86</b>
<b>5.3 Experimentelles</b>	<b>87</b>

5.3.1 Probenpräparation und Probenparameter	87
5.3.2 Meßbedingungen	88
5.3.3 Anmerkungen zu Experiment und Simulation	89
<b>5.4 Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>90</b>
5.4.1 Substrat und ITO	90
5.4.2 Monoschicht-LED mit ITO-Elektrode	91
5.4.3 Modellsysteme mit Polymer-Elektrode	93
5.4.3.1 Monoschicht-LEDs	93
5.4.3.2 Mehrschicht-LEDs	95
5.4.4 Potential und Grenzen der Methode	97
<b>5.5 Zusammenfassung</b>	<b>99</b>
<b>6 ZUSAMMENFASSUNG (ZSFASS.PS)</b>	<b>100</b>
<b>7 ANHANG (ANHANG.PS)</b>	<b>102</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>102</b>
<b>Definition der verwendeten Abkürzungen</b>	<b>109</b>
<b>Publikationen und Tagungsbeiträge</b>	<b>111</b>
<b>Erklärung</b>	<b>112</b>
<b>Danksagung</b>	<b>113</b>



# 1 Einleitung

## 1.1 Polymere als Materialien für organische Leuchtdioden

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Optimierung und Anwendung polymerer Materialien für organische Leuchtdioden (LED), deren Einsatz in der modernen Displaytechnologie in greifbare Nähe gerückt ist.

Die rasante Entwicklung der Technik ist an die Verfügbarkeit neuer Werkstoffe mit außergewöhnlichen Eigenschaften gekoppelt. Bei den polymeren Werkstoffen ist eine Modifikation ihrer Eigenschaften auf verschiedene Weise möglich. So lassen sich durch Veränderungen der chemischen Struktur Materialien mit neuen Eigenschaften herstellen. Ebenso kann die geschickte Verarbeitung zu einer Verbesserung der Eigenschaften führen. Aufgrund ihrer ausgezeichneten physikalischen und mechanischen Eigenschaften haben Polymere Eingang gefunden in fast alle Gebiete des menschlichen Lebens und dabei auch oft andere Materialien ersetzt.

In Ergänzung zu Anwendungen von Polymeren als Isolatormaterialien in der Vergangenheit zeigt sich seit einigen Jahren ein verstärktes Interesse an Polymeren, die aufgrund ihrer Konjugation potentiell elektrisch leitfähig sind und mit anderen Halbleitern konkurrieren können. Bisher ist das Feld der Halbleiterphysik jedoch von anorganischen Materialien dominiert gewesen. Leitfähige Polymere haben aber gegenüber anorganischen Halbleitern wesentliche Vorteile. Diese sind ihre leichtere Verarbeitbarkeit, die größere Formgebungsmöglichkeit, die Herstellbarkeit großflächiger Komponenten, die mechanische Flexibilität und Elastizität der Polymere und ihre Maßschneiderbarkeit.

Es gibt bereits eine Reihe von Anwendungsbereichen leitfähiger Polymere [1], und weitere sind denkbar (gekennzeichnet mit einem \*): Photoleiter in der Kopierertechnik, Solarzellen\*, NLO-Devices\*, Leichtgewicht-Batterien (Knopfzelle 2025, Varta/Hoechst), elektrische Drähte\* als Ersatz von schweren Metalldrähten, Antistatikmaterialien (Hostaphan RN 12, Hoechst), sogenannte Camouflage-Schichten (US-Stealth-Bomber), künstliche Muskeln und Nerven\*, Kondensatoren (OS-CON SC, Sanyo), Transistoren\*, Sensoren\*, etc. Grundsätzlich hängt dabei die Kommerzialisierbarkeit der Polymere für Anwendungen in solchen Bereichen ab von Faktoren wie Kostengünstigkeit, Umweltverträglichkeit, Verlässlichkeit und Langlebigkeit.

Ein seit einigen Jahren weltweit intensiv bearbeitetes Forschungsgebiet in Zusammenhang mit konjugierten Polymeren ist die organische Elektrolumineszenz. In unserem Computerzeitalter forciert vor allem der mögliche Einsatz solcher organischer Substanzen im Displaybereich die Forschungsaktivitäten. Seit der Entdeckung der Elektrolumineszenz (EL) in Anthracen durch Pope et al. im Jahre 1963 [2] sind viele grundlegende Arbeiten durchgeführt worden, die sich mit dem Mechanismus der organischen EL und der Herstellung von organischen EL-Komponenten befassen.

Anfangs verwendete man für solche Komponenten Molekulkristalle und organische Farbstoffe als Emitter, jedoch ergaben sich Probleme mit Rekristallisationseffekten und zeitlicher Stabilität. Erst die Entdeckung der EL in einem polymeren Emitter (PPV, [3]) führte zu verstärktem Interesse an polymeren Leuchtdioden (PLED), deren Hauptbestandteil konjugierte Polymere sind.



Zur Anwendung in Leuchtdioden kamen jedoch nicht ausschließlich konjugierte Polymere, sondern auch nichtkonjugierte Polymere als Matrixmaterialien sowie teilkonjugierte Polymere. Bisher konnte verschiedene Systeme realisiert werden, die je nach Emittertyp, Matrixmaterial und Betriebsbedingungen Lichtemission im gesamten sichtbaren Spektrum einschließlich des UV-Bereichs liefern. Selbst "weiße" PLEDs sind schon hergestellt worden [4].

Einer der wesentlichen Nachteile organischer LEDs im Vergleich zu anorganischen ist aber ihre Instabilität unter normalen Betriebsbedingungen. Bei ihnen treten Degradationseffekte sowohl im Emittiermaterial als auch an den Elektroden auf. Hier gibt es für die Zukunft noch hohen Optimierungsbedarf.

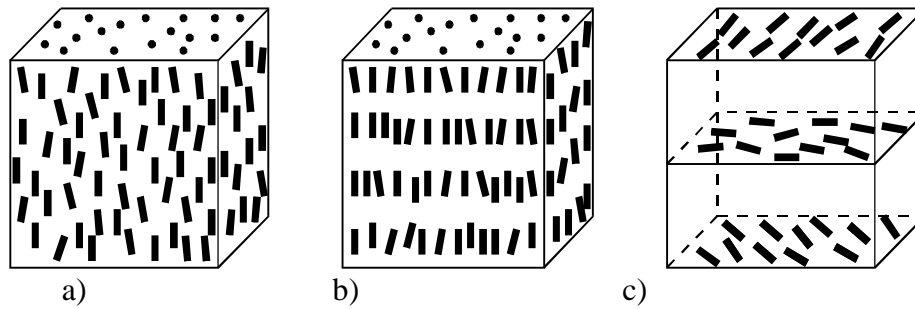
Der überwiegende Teil der Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der PLEDs hat sich bisher mit amorphen oder teilkristallinen Filmen beschäftigt. Der technologisch wichtigen und interessanten Materialklasse der flüssigkristallinen Polymere (LCP) hat man jedoch bisher kaum Beachtung geschenkt, obwohl sie eine Reihe von Eigenschaften besitzt, die sie attraktiv macht für den Einsatz in PLEDs. Hierzu gehören die Anisotropie der optischen und elektronischen Eigenschaften, die Fähigkeit zur Ausbildung von Monodomänen sowie die Möglichkeit, diese Monodomänen in einen anisotropen Glaszustand einfrieren zu können. Mit all diesen Eigenschaften stellen die LCPs ein großes Potential für zukünftige Anwendungen in PLEDs dar, da man mit ihnen z. B. gezielt Einfluß auf die Emissionseigenschaften der PLEDs nehmen kann.

## **1.2 Flüssigkristalline Polymere: Strukturen, Eigenschaften und Bedeutung**

### **1.2.1 Der flüssigkristalline Zustand**

Flüssigkristalle (LC) repräsentieren den vierten Aggregatzustand, der zwischen dem einer flüssigen und dem einer kristallinen Phase liegt. Wegen dieser intermediären Position wird der LC-Bereich auch oft Mesophase genannt. Die kristalline Phase ist charakterisiert durch Positionsfernordnung und Orientierungsordnung der Moleküle im Gitter, und besitzt deshalb typische anisotrope physikalische Eigenschaften. In gewöhnlichen, nicht mesomorphen Systemen gehen diese Fernordnungen am Schmelzpunkt verloren, und übrig bleibt eine isotrope Flüssigkeit mit nur noch kurzreichweitiger Ordnung zwischen den Molekülen. LC-Materialien zeigen jedoch einen stufenweisen Abfall der kristallinen Ordnung mit steigender Temperatur, der sich in der Ausbildung verschiedener stabiler Mesophasen manifestiert.

Aus molekularer Sicht ist zur Bildung einer LC-Phase ein gewisser Grad an Anisotropie in der Form der Moleküle notwendig. Die drei Basisstrukturen, die auftreten können, sind stäbchenförmig (kalamitisch), scheibenförmig (diskotisch) und brettförmig (sanidisch). Daher ist ein typischer niedermolekularer LC meist zusammengesetzt aus einem steifen mesogenen Zentrum (hauptsächlich Phenylringe) und flexiblen Lateralgruppen (Alkylketten variabler Länge). Die spezielle chemische Struktur der konstituierenden Moleküle bestimmt die beobachtbare Ordnung der LC-Phase.



**Abb. 1.1** Phasenstrukturen calamitischer LCs: a) nematische, b) smektische A, c) cholesterische Phase

Die wichtigsten Mesophasenstrukturen calamitischer LCs sind in Abb. 1.1 dargestellt. Die nematische Phase ist charakterisiert durch eine näherungsweise Ausrichtung der Moleküllängsachsen (Orientierungsordnung) relativ zu einer lokalen Vorzugsrichtung, dem sogenannten Direktor  $\underline{n}$  (1.1a).

In smektischen Phasen beobachtet man eine Fernordnung mit zusätzlicher Anordnung der Moleküle in Schichten (1-dimensionale Positionsordnung). Die wichtigsten smektischen Phasentypen,  $S_A$ - (Abb. 1.1b) und  $S_C$ -Phasen, unterscheiden sich in der Orientierung der Direktorachse relativ zur Schichtnormalen ( $S_A$ : parallel,  $S_C$ : geneigt unter einem bestimmten Winkel). Es gibt eine Reihe von weiteren, höhergeordneten smektischen Phasentypen [5], die jedoch hier ohne Belang sind.

Für diese Arbeit von Bedeutung ist noch die cholesterische Phase (Abb. 1.1c), eine Variante der nematischen Phase, die bei chiralen Komponenten auftritt. Der Direktor beschreibt hier eine periodische Drehung im Raum, so daß eine helixartige Anordnung desselben auftritt. Man kann der cholesterischen Phase eine Ganghöhe  $p$ , deren Größe je nach Substanz von 100nm bis 1 $\mu$ m [6] variiert, und einen Drehsinn (Händigkeit) zuordnen. Dabei definiert man für eine Rechtsschraube (d-Helix)  $p > 0$  und für eine Linksschraube (l-Helix)  $p < 0$  [7]. Cholesterische Mesophasen lassen sich auch herstellen durch Einmischen von chiralen Molekülen in eine nematische Phase.

Diese charakteristischen Mesophasenstrukturen sind verantwortlich für das Auftreten der anisotropen physikalischen Eigenschaften. Eine Reihe von Anwendungen — vor allem auf dem Gebiet der elektrooptischen Displays — nutzen diese Tatsache aus [8]. LCs zeigen typische Texturen (Domänenstrukturen) unter dem Polarisationsmikroskop, die man mit Einschränkung auch zur Identifikation der einzelnen LC-Phasen heranziehen kann [9].

## 1.2.2 Flüssigkristalline Polymere

Thermotrope flüssigkristalline Polymere bilden eine Klasse von Materialien, welche die anisotropen physikalischen Eigenschaften des flüssigkristallinen Zustandes mit den charakteristischen Polymereigenschaften verbindet. Die chemische Struktur und die charakteristische Morphologie der LCPs führen zu einer Kombination von attraktiven Eigenschaften: hohe mechanische Festigkeitskennwerte, Schwerentflammbarkeit, Widerstandsfähigkeit gegenüber vielen aggressiven Chemikalien, sehr niedrige und maßschneiderbare thermische Expansionskoeffizienten und gute Verarbeitbarkeit [10].

Haupteinsatzgebiete für LCPs sind bisher vor allem folgende Bereiche: elektrische und elektronische Komponenten, Komponenten im Flugzeugbau, in der Raumfahrt, für die Faseroptik, Industriefasern (Hochmodulfasern, [11]), Automobil und sterilisierbare Medizinkomponenten. Kommerziell erhältliche LCPs sind beispielsweise die nematischen Systeme Xydar® (Dart&Kraft), Vectra® (Hoechst).

Einer der Antriebsgründe zur Entwicklung von thermotropen LCPs war die Suche nach Hochmodulfasern mit Eigenschaften ähnlich denen des lyotropen Kevlar® (DuPont) [12]. Der naheliegende Weg hin zu LCPs, nämlich niedermolekulare LCs zu polymerisieren, um damit mechanisch stabile Fasern oder Filme mit anisotropen elektrischen und optischen Eigenschaften zu erhalten, war zunächst nicht sehr erfolgreich, weil man meist hochviskose, unlösliche Substanzen mit Schmelzpunkten im Bereich der chemischen Zersetzungstemperaturen erhielt<sup>1</sup>.

Erst die Idee, den LC-Monomeren hinreichend molekulare Beweglichkeit zu geben, indem man sie über flexible Kettenteile (Spacer) miteinander verbindet, führte zu reversibel orientierbaren LCPs mit Klärtemperaturen unter 300°C bis herab zu denen von niedermolekularen LCs (Spacerkonzept, [13]). Andere Konzepte, die ebenso wie das Einführen von Spacern die Kristallisation stören, sind der Einbau von gewinkelten oder vernetzten Monomerbausteinen, die die Linearität herabsetzen [14] und das Einführen von flexiblen Seitenketten, die die Wechselwirkung zwischen den Polymerketten verringern und damit den Schmelzpunkt erniedrigen [15]. Auch die Verringerung der Kettenlänge reduziert den Schmelzpunkt.

Eine typische Eigenschaft der LCPs ist ihre geringe latente Schmelzwärme, die den Übergang vom kristallinen zum flüssigkristallinen Zustand charakterisiert. Sie liegt im Bereich von 1–5 Jg<sup>-1</sup> (vgl. PET: 30 Jg<sup>-1</sup>).

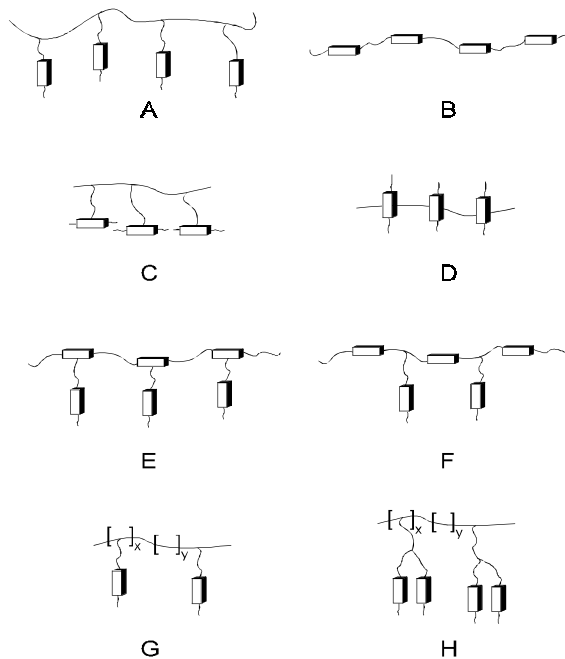
Man unterscheidet nun Hauptketten-, Seitenketten- und kombinierte LCPs danach, wo die Mesogene eingebaut sind (Abb. 1.2). Da im Rahmen dieser Arbeit nur flüssigkristalline Hauptkettenpolymere (MCLCP) untersucht wurden, sollen auch nur diese hier besprochen werden.

Die Synthese der MCLCPs läuft über die Funktionalisierung der mesogenen Einheiten mit polykondensationsfähigen Gruppen.

LCPs zeigen ebenfalls alle Typen von Mesophasen (N, S, C) [16–21], welche oft auch verbreitert sind im Vergleich zu denen der niedermolekularen LCs. Die polymere Natur bestimmt meist das Verhalten der festen Phase unterhalb der anisotropen Schmelze. Hier taucht — wie bei nichtmesomorphen Polymeren — ein semikristalliner oder glasartiger Zustand auf.

---

<sup>1</sup> Diese Eigenschaft beruht auf der geringen Entropiezunahme beim Übergang von der kristallinen in die geschmolzene Phase oder Lösung, denn während ein flexibles Makromolekül in Schmelze oder in Lösung eine Unzahl von verschiedenen Konformationen und Gestalten annehmen kann, behält ein starres, nur aus mesogenen Einheiten bestehendes und damit stäbchenförmiges Makromolekül seine Form in jedem Aggregatzustand bei. Beim Auflösen des Kristallverbandes nimmt die Entropie im System nur geringfügig zu. Da aber gerade der Entropiegewinn die treibende Kraft von Schmelz- und Lösungsvorgängen ist, ergibt sich daraus die extreme Schwerlöslichkeit dieser Polymere.



**Abb. 1.2** LCPs mit unterschiedlicher Kettenarchitektur (A–H). Dargestellt sind Haupt- oder Seitenkettenpolymere, kombinierte Haupt-/Seitenkettenpolymere und verschiedene weitere Möglichkeiten, die mesogenen Untereinheiten an das Rückgrat der Hauptkette zu binden.

Einer der entscheidenden Vorteile von LCPs für Anwendungen in PLEDs ist nun die Möglichkeit, bei geschicktem Vorgehen die Mesophasenstruktur unter Unterdrückung der Kristallisation im Glaszustand einzufrieren. Das entstandene Glas ist dann anisotrop oder polykristallin mit Vorzugsorientierung. Die Kettenbeweglichkeit ist in diesem Zustand soweit erniedrigt, daß aufgeprägte Ordnungsstrukturen über lange Zeit erhalten bleiben. Dieser Ansatz wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit verfolgt.

## 1.3 Strukturierung von polymeren Systemen für Anwendungen in Leuchtdioden

Die elektrischen und optischen Eigenschaften konjugierter Polymerer sind stark abhängig von strukturellen Parametern wie z. B. der Planarität des Polymerrückgrates und den Inter- und Intrakettenabständen der  $\pi$ -konjugierten Segmente. Dies ist der Grund dafür, daß man versucht, diese Parameter zu beherrschen, denn damit lassen sich bessere Aussagen über die Struktur–Eigenschaftsbeziehungen dieser Polymere machen.

Die genannten Parameter lassen sich sowohl auf chemischer als auch auf physikalischer Ebene beeinflussen, und zwar in dem Sinne, daß man einerseits versucht, auf synthetischem Wege z. B. die Zahl der konjugierten Einheiten in der Kette, die Kettensteifigkeit, die Homogenität (Homopolymere/Copolymere), etc. vorzugeben und andererseits auf dem Weg der externen physikalischen Strukturgebung das Ausbilden von Ordnungsstrukturen oder von Orientierungsbereichen sowie auch das Kristallisationsverhalten zu beeinflussen sucht.

### 1.3.1 Chemische Strukturgebung

Eine hohe Quantenausbeute (QA) in der Elektrolumineszenz ist eine wichtige Voraussetzung für den Einsatz von PLEDs bei kommerziellen Anwendungen. Die QA hängt ab von der Wahrscheinlichkeit für strahlende Rekombination des emittierenden Materials und vom Ladungstransport hin zu bzw. in dem Material selbst. Es gibt verschiedene Strategien, die zu einer Erhöhung der Rate der strahlenden Rekombination führen; dazu gehören die Verwendung von Blends, die das emittierende Material in einer Gastmatrix verdünnen [22–24], die unvollständige Konversion eines nicht-konjugierten Precursors und die Einführung von Copolymeren (CP) die entweder eine größere Bandlücke oder isolierende Segmente besitzen [25–31]. Allen Ansätzen ist gemeinsam, daß sie eine Verdünnung der Emissionszentren bewirken. Die Wahrscheinlichkeit für eine Exzitonmigration zu Defektstellen (nichtstrahlende Fallen) wird dadurch herabgesetzt, die QA kann bis zu 30-fach erhöht sein [27, 32]. Die Verdünnung darf aber nicht soweit gehen, daß der Ladungsträgertransfer zu diesen Emissionszentren behindert wird.

Die zuletzt genannte Variante — der Verwendung von Copolymeren — stellt eine mögliche Methode der chemischen Strukturierung dar. Der große Vorteil der Verwendung solcher CPs gegenüber Mischsystemen aus Polymermatrix und niedermolekularen Gastmolekülen ist ihre inhärente Homogenität auf makroskopischer Skala (auch auf mikroskopischer, falls Phasenseparation ausgeschlossen wird, z. B. bei statistischen CPs) und die Unterdrückung der Kristallisation.

Bei CPs, die aus chemisch verschiedenen Wiederholungseinheiten zusammengesetzt sind, unterscheidet man je nach der Sequenz der beiden Monomere A, B (einfachster Fall) zwischen alternierenden CPs (ABABAB...), statistischen CPs (ABBABAAA BBAB...) und Block-CPs (AAA...ABB...B...). Bei Block-CPs kann es zu einer lokalen Entmischung durch Ausbildung einer räumlich periodischen inhomogenen Konzentrationsvariation kommen, die die Zahl der energetisch ungünstigen A–B-Kontakte vermindert und somit die freie Energie absenkt (Mikrophasenentmischung). Es tritt eine Überstruktur auf mesoskopischer Längenskala auf (Domänengröße  $\approx 10\text{nm}$ ) [33]. Abhängig von der Temperatur und der mittleren Zusammensetzung der Copolymere treten eine ganze Reihe von Morphologien auf (sphärisch-symmetrische Mizellen, Lamellen, Zylinder, etc.), die unterschiedlichen Einfluß auf die Leistungsmerkmale der späteren LEDs haben.

Im Falle von Flüssigkristallen hat der Übergang von LCPs zu flüssigkristallinen Copolymeren durch den gezielten Einbau von spezifischen Untereinheiten in die Kette Auswirkungen auf die Art und Breite der Mesophase dieser Substanzen. So lassen sich beispielsweise die Temperatur des Übergangs kristallin–flüssigkristallin durch Copolymerisation erniedrigen und die Mesophasenbreite vergrößern [34].

### 1.3.2 Physikalische Strukturgebung

Eine externe Aufprägung von Orientierung und die damit verbundene Ausrichtung der Molekülketten (teil-)konjugierter Polymerer hat den Vorteil, daß man im Prinzip in der Lage ist, die elektronischen Aspekte intrinsischer Quasi-Eindimensionalität des Polymers zu untersuchen. Die erzeugte elektronische Anisotropie des  $\pi$ -Elektronensystems bewirkt eine optische Anisotropie in Absorption und Emission, die gemessen werden kann. Hieraus können sich wertvolle Hinweise für eine theoretische Beschreibung vor allem des Ladungstransportes

ergeben. Außerdem ist zu erwarten, daß sich bei orientierten Systemen höhere Werte der elektrischen Leitfähigkeit längs der Kettenausrichtung ergeben [35].

Es gibt nun verschiedene Möglichkeiten, eine Orientierung der Ketten in Polymerfilmen zu erzeugen. Dazu gehören: 1) das mechanische Verstrecken von freistehenden Filmen [36], 2) Langmuir–Blodgett (LB) –Techniken [37] und 3) die Verwendung von Substraten, welche eine Orientierung induzieren. In allen Fällen kommt es zu einer Vorzugsorientierung der konjugierten Einheiten in der Filmebene, so daß derartig präparierte Filme einen Dichroismus in der Absorption und in der Lumineszenz zeigen, was sie prinzipiell als polarisierte Emittier geeignet erscheinen läßt.

Bisher war jedoch der Weg hin zu solchen PLEDs über die Verwendung flüssigkristalliner konjugierter Polymerer, die aufgrund ihrer Eigenschaft zur Selbstorganisation prädestiniert sind Ordnungs- und Orientierungseigenschaften zu zeigen, in Kombination mit 3) nicht verfolgt worden.

## 1.4 Zielsetzung der vorliegenden Arbeit

Diese Arbeit über polymere Leuchtdioden beschäftigt sich mit zwei Themenschwerpunkten. Die Aufprägung einer makroskopischen Orientierung auf ein flüssigkristallines Emittersystem und die daraus resultierenden Effekte für das emittierte Licht von PLEDs ist der eine Schwerpunkt. Hierbei werden mittels chemischer bzw. physikalischer Strukturierungsprozesse makroskopisch anisotrope oligo- oder polymere Systeme geschaffen, welche die Funktionsparameter der aus ihnen hergestellten Dioden wie z. B. Einsatzspannung, Quantenausbeute, Abstrahlcharakteristik, etc. signifikant verändern können.

Der zweite Schwerpunkt dieser Arbeit besteht in der Untersuchung der Anwendbarkeit einer analytischen Methode (Röntgenreflektometrie) auf Mono- und Multischichtsysteme von PLEDs zur Bestimmung von Geometrie- und Morphologieparametern.

### *Anisotrope Systeme*

Neben dem theoretischen Interesse an anisotropen Systemen besteht an PLEDs, die orientierte Emittiermoleküle besitzen, auch ein großes praktisches Interesse, da man erwarten kann, daß die Emissionseigenschaften hinsichtlich des Polarisationszustandes ebenfalls anisotrop sind. PLEDs, die linear polarisiertes Licht emittieren, könnten beispielsweise eingesetzt werden als Hintergrundbeleuchtung in Flüssigkristallanzeigen (LCD), so daß man auf die sich sonst darin befindlichen Polarisatoren verzichten und damit den Energieverbrauch reduzieren könnte.

Obwohl bereits zur Herstellung von orientierten PLEDs eingesetzt [36], ist das unter 1.3.2 erwähnte Verfahren des mechanischen Verstreckens von Filmen unter anwendungstechnischen Gesichtspunkten nur begrenzt brauchbar, da die Verstreckung an freistehenden Filmen erfolgt, und diese anschließend mit den Elektroden in Kontakt gebracht werden muß. Dabei stellt insbesondere die Übertragung auf eine Substratelektrode ein Problem dar, weil es aufgrund der durch das Verstrecken erzeugten Filmunebenheiten hierbei nie zu vollständigem Kontakt über die gesamte Fläche der Elektrode kommen kann. Die Verwendung von LB–Techniken (s. z. B. [37, 38]) bedeutet immer einen relativ hohen Aufwand im Vergleich zu anderen Verfahren, da jede molekulare Schicht einzeln aufgebracht werden muß.

Die Methode der Induzierung einer Orientierung durch Substrateffekte speziell bei LCPs war bislang im Hinblick auf die Erzeugung polarisierter EL in PLEDs noch nicht verwendet worden, erschien aber aufgrund der Erfahrungen an niedermolekularen LCs am vielversprechendsten. Dabei konnte das Konzept der Erhöhung der Quantenausbeute durch

Verdünnung der aktiven Zentren (Emitter) von synthetischer Seite [39] geschickt kombiniert werden mit dem Konzept der flexiblen Spacer bei flüssigkristallinen Polymeren. Eigens zu diesem Zweck hergestellte Copolyester, deren chromophore, mesogene Untereinheit durch verschieden lange Methylenspacer miteinander verknüpft sind, stellten die zu untersuchenden Ausgangsmaterialien für polarisiert emittierende PLEDs dar [40–41]. Die Aufgabe bestand in der Untersuchung der Orientierbarkeit, des maximal erreichbaren Orientierungsgrades dieser Substanzen, in der Optimierung des Orientierungsverfahrens und schließlich darin, diese Substanzen als aktive Filme in PLEDs einzubauen.

Das Einmischen von optisch aktiven Substanzen in ein nematisches System führt bekanntlich zur Induzierung einer cholesterischen Phase. Dabei kann die Ganghöhe der Helix durch Wahl der Konzentration der optisch aktiven Gruppe beeinflusst werden. Die Folge der helicalen Anordnung sind spezifische optische Eigenschaften der cholesterischen Systeme, wie z. B. die Selektivreflexion von zirkular polarisiertem Licht. Die Erwartung im Hinblick auf den Einsatz in polymeren LEDs ist, daß geeignete Systeme im Idealfall zirkular polarisiertes Licht emittieren können. Erste Untersuchungen in bezug auf eine Fluoreszenzpolarisation in einem cholesterischen System sind 1974 von Stegemeyer et. al. [42] u. a. an einem Mischsystem aus dem Chromophor DANS in kompensierbaren Mischungen aus Cholesterylchlorid und Cholesterylnonanoat durchgeführt worden. Die Autoren fanden eine relativ hohe Zirkularpolarisation. Im Rahmen dieser Arbeit galt es daher auch zu untersuchen, in wieweit höhermolekulare cholesterische Wirtssysteme, in die ein niedermolekularer Emitter als Gast eingemischt ist, geeignete Kandidaten für die Emission von allgemein elliptisch polarisiertem Licht sind und eventuell in PLEDs eingesetzt werden können.

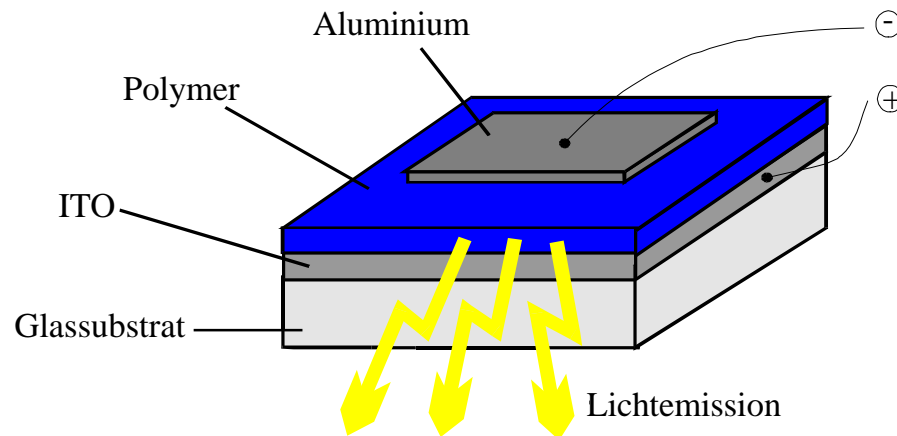
#### *Röntgenreflektometrie*

Röntgenographische Methoden zur strukturellen und morphologischen Untersuchung von Polymersystemen stellen ein wertvolles Hilfsmittel bei der Aufklärung von Struktur–Eigenschafts–Beziehungen dar. Die für die Leistungsmerkmale wichtigen extrinsischen Parameter sind bei PLEDs die Schichtdicke der Einzelfilme, die Rauigkeiten der Grenzschichten sowie das Dichteprofil längs der Schichtnormalen. Liegen beispielsweise die Rauigkeitswerte zu hoch, kommt es zu lokalen Feldspitzen und damit zu Durchbrüchen und inhomogener Leuchtdichteverteilung. Interdiffusion zwischen den Schichten führt zu einem verändertem Dichteprofil — vor allem zwischen der Elektrodenschicht und der angrenzenden Polymerschicht —, und geänderte Injektionsbarrieren sind die Folge. Im Rahmen dieser Arbeit sollte daher schließlich untersucht werden, inwieweit eine Charakterisierung dieser genannten Parameter mittels der Röntgenreflektometrie nicht nur bei Monoschichtsystemen, sondern auch bei in der Praxis häufiger vorkommenden Multischichtsystemen möglich ist.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Aufbau einer organischen LED und funktionsrelevante physikalische Prozesse

Der Aufbau einer organischen LED ist sehr einfach. Ein oder mehrere organische Filme werden zwischen zwei Elektroden, von denen die eine transparent ist (meist Indium-Zinn-Oxid, ITO), angeordnet (Abb. 2.1).



**Abb. 2.1** Prinzipieller Aufbau einer organischen/polymeren Leuchtdiode in Einschichtanordnung.

Unter einer Gleichspannung von ca. 2–30V werden Elektronen aus dem Kathodenmaterial, welches eine niedrige Austrittsarbeit ( $\Phi_A \approx 3\text{--}4\text{eV}$ ) besitzt, und Löcher aus dem Anodenmaterial (mit hoher Austrittsarbeit,  $\Phi_A \approx 5\text{eV}$ ) in das organische Material injiziert, wo sie in dem herrschenden elektrischen Feld solange durch das Material wandern, bis sie entweder zur Gegenelektrode gelangen, oder sich treffen und einen angeregten (potentiell) lumineszenten Zustand (Exziton) bilden.

Die Filme können mittels Aufdampfen, bei Polymeren aber vor allem durch Spin-Coating oder andere filmbildende Verfahren (z. B. Rakeln) hergestellt werden. Ihre Dicken liegen im Bereich von ca. 10 – 200nm.

Die wesentlichen Anforderungen an die organische Schicht sind:

- 1) sie muß ein effizientes Lumineszenzmaterial darstellen;
- 2) sie muß gute Ladungstransporteigenschaften haben;
- 3) sie muß gute Ladungsträgerinjektionseigenschaften in bezug auf die Elektroden besitzen.



Die angeregten Zustände in organischen EL-Materialien haben photophysikalische Charakteristika, die denen organischer Chromophore bei Laser-Farbstoffen ähneln. Der strahlende Zerfall von Singulett-Exzitonen in konjugierten Polymeren ist derjenige Prozeß, durch den in LEDs die Lichtemission auftritt. Es zeigt sich, daß die PL- und EL-Spektren fast immer identisch sind. Der Transport von angeregten Zuständen längs der Molekülketten ist leicht möglich und führt zur Emission vor allem von Orten aus mit größter Konjugationslänge (i. a. nicht mehr als 10 bis 15 Monomereinheiten). Exzitonen können sich auch (jedoch mit geringerer Wahrscheinlichkeit) von einer zur nächsten Kette bewegen. Der Wirkungsgrad  $q$  der Lichtemission ist bestimmt durch den Anteil an strahlenden und nichtstrahlenden Zerfallsprozessen und gegeben durch  $q = k_r / (k_r + k_{nr})$ , mit  $k_r$  und  $k_{nr}$  als strahlende bzw. nichtstrahlende Zerfallsrate.

Die nichtstrahlende Rate in konjugierten Polymeren ist zu einem großen Teil bestimmt durch die Struktur des emittierenden Materials und durch die Konzentration von Defektstellen in diesem. In Gegenwart einer Metalloberfläche (z. B. Elektrode) kann das elektromagnetische Nahfeld der angeregten Moleküle an die Oberflächenplasmonen-Moden des Metalls koppeln und zu einem zusätzlichen nichtstrahlenden Kanal führen [1]. Die Emissionsspektren konjugierter Polymere sind typischerweise verbreitert und daher wenig strukturiert wegen homogener und inhomogener Effekte [2]. Bei Raumtemperatur hat man vorwiegend eine homogene Verbreiterung wegen der Kopplung von vielen Vibrations- und Rotationsmoden an den elektronischen Übergang.

### *Ladungstransport*

Der Ladungstransport geschieht über Elektronentransferreaktionen oder über Hopping zwischen Molekülen. Längs einer Polymerkette kann der ideale eindimensionale Transport durch Konformationsunordnung aber auch gestört sein. Da das Tunneln durch  $\pi$ -Bindungen sehr viel effizienter ist als das Tunneln durch den freien Raum [3], ist der Intrakettentransport schneller als der Interkettentransport. Trotzdem ist jedoch die Beweglichkeit der Ladungsträger in Polymeren ( $\approx 10^{-4}$  bis  $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  für Löcher) kleiner als in molekularen Gläsern ( $\approx 10^{-2}$  bis  $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) [4]. Die Beweglichkeiten für Elektronen sind noch kleiner, da diese leicht von Sauerstoff-Sites eingefangen werden können [5]. Insgesamt sind die geringen Werte der Beweglichkeiten Ausdruck des schwachen Überlapps der beteiligten Wellenfunktionen in amorphen Systemen und auch ein Effekt des Trappings von Ladungsträgern.

### *Ladungsträgerinjektion*

Erste Untersuchungen des Injektionsmechanismus bei verschiedenen Anoden- und Kathodenmaterialien wurden zuerst von Parker [6] durchgeführt und weisen auf ein Tunnelverhalten der Ladungsträger bei Injektion hin. In dem entsprechenden Modell ist die Injektionsbarriere nur abhängig von der Austrittsarbeit  $\Phi_A$  des Metalles und von den Energieniveaus des Polymeren. Weitere Untersuchungen lassen auf thermische Injektion in der Nähe der Einsatzfeldstärke und thermisch assistiertes Tunneln bei höheren Feldstärken schließen [7–8]. Offenbar dominiert der Tunnelprozeß nur bei großen Barrierenhöhen (einige zehntel eV) [9], während bei kleinen Barrieren die raumladungsbegrenzte, thermionische Injektion vorherrschend ist.

### *Ladungsträgerbalance*

Eine balancierte Injektion und ein balancierter Transport der Ladungsträger sind die Voraussetzungen für eine hohe Quantenausbeute. Zu diesem Zweck müssen a) die Barrierenhöhen an den beiden Elektrodenkontaktschichten angeglichen werden und b)

die unterschiedlichen Beweglichkeiten der Ladungsträger im Emitttermaterial (Transport positiver Ladungsträger ist meist dominierend) kompensiert werden.

Ein Monoschicht-LED-System produziert i. a. eine unbalancierte Ladungsträgerinjektion und somit eine geringere Quantenausbeute. Daher verwendet man nach Möglichkeit eine Ladungstransport- oder Injektionsschicht (für Elektronen und/oder Löcher), die folgende Effekte hat: zum einen kann sie die Injektionsbarriere an der Elektrode absenken, zum anderen können durch die geeignete Wahl einer solchen Schicht die HOMO/LUMO-Lagen der Schichten zueinander derart eingestellt werden, daß die Transmission der Majoritätsladungsträger behindert wird, da es zur Ausbildung einer Raumladungszone kommt, die den Strom dieser Ladungsträgerart vermindert. Hierdurch erreicht man ein besseres Ladungsträgergleichgewicht im eigentlichen Emittersystem. Mehrschichtsysteme sind jedoch bei Polymeren nicht immer möglich, da je nach zu verwendendem Lösungsmittel die erste (unterste) Schicht von der folgenden (oberen) angelöst werden kann.

### *Quantenausbeute*

Die interne QA gibt das Verhältnis der Gesamtzahl der in der emittierenden Schicht erzeugten Photonen zur Zahl der injizierten Ladungsträger an. Diese Größe ist diejenige, welche am engsten verbunden ist mit der Physik des Bauteils, da sie direkt in Zusammenhang steht mit der PL-Ausbeute. Letztere ist das Verhältnis von erzeugten Singulett- zu Triplett-Zuständen zur Zahl der injizierten Ladungsträger, die Exzitonen bilden.

Oft wird auch der Begriff externe QA verwendet. Dieser soll im folgenden definiert werden [10]. Die in der Anordnung erzeugten Photonen können dieses entweder direkt verlassen oder sich als Folge von Totalreflexion per Wellenleitung in der Anordnung ausbreiten. Letztere werden dann das Bauteil an den Rändern verlassen, werden gestreut oder absorbiert. Das Verhältnis des Anteils an Strahlung, welcher das Bauteil verläßt zu demjenigen, welcher in Wellenleitermoden eingekoppelt wird, beträgt im Idealfall<sup>1</sup>  $2n^2$ , mit  $n$  als Brechungsindex der Emitterschicht<sup>2</sup>. Daraus ergibt sich, daß die externe QA unter den oben genannten Voraussetzungen um diesen Faktor kleiner ist als die interne.

## 2.2 Erzeugung von Orientierungsordnung

---

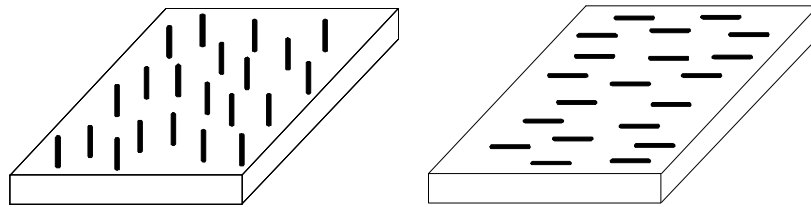
<sup>1</sup> D. h. Lambertscher Strahler, isotrope Emission, perfekt reflektierender Al-Kontakt, Vernachlässigung von Interferenzeffekten, keine Absorption in der Anordnung.

<sup>2</sup> Da die betrachteten Schichten Dicken aufweisen, die in der Größenordnung der Wellenlängen des emittierten Lichtes liegen, gilt eigentlich, daß für  $n$  der Brechungsindex des Glassubstrates ( $n \approx 1.5$ ) zu verwenden ist [10].

## 2.2.1 Orientierung von Flüssigkristallen mittels Oberflächenstrukturierung und anderer Verfahren

### *Oberflächeneffekte*

Bringt man einen LC auf eine Oberfläche auf, so hängt es stark von der Beschaffenheit der Oberfläche ab, wie sich der LC verhält. Einflußfaktoren sind vielfältig und führen dazu, daß sich der LC völlig unterschiedlich organisieren kann. Der LC kann sich zu Polydomänen oder auch zu Monodomänen formen, bei denen der Direktor alle Lagen im Raum annimmt. Auch wenn im folgenden vereinfachend von den beiden Arten der Orientierung, homöotrop (Direktor senkrecht zur Substratoberfläche) und homogen (Direktor parallel, uniaxial zur Substratoberfläche) die Rede ist (s. Abb. 2.2), sind diese beiden Varianten nur zwei Spezialfälle, denn allgemein steht der Direktor unter einem Winkel  $\theta$  zum Substrat. Dies ist der sogenannte "tilt angle", dessen Größe und Kontrollierbarkeit bei Flüssigkristallanzeigen (LCD) von großer Bedeutung ist.



**Abb. 2.2** Verschiedene Arten von Monodomänen bei orientierten LCs: a) homöotrope, b) homogene Orientierung.

Das Entstehen einer uniaxialen Orientierung bei Flüssigkristallen ist das Resultat komplexer anisotroper Oberflächenwechselwirkungen zwischen Substrat und Flüssigkristall. Die Orientierung des Direktors  $\underline{n}$  des Flüssigkristalls an der Grenzfläche und die Stabilität der Orientierung hängen von der Kopplungsenergie des Systems ab. Vier Beiträge zur Kopplungsenergie kann man unterscheiden [11]: topologische, sterische, polare und dispersive (van der Waals). Bis auf den topologischen Anteil werden alle anderen bestimmt durch intermolekulare Wechselwirkungen zwischen Substrat und Flüssigkristall.

Erzeugt wird die beschriebene Anisotropie meist dadurch, daß man als Substrat eine Polymerschicht verwendet, die man einer unidirektionalen Reib- oder Bürstbehandlung unterwirft. Diese mechanische Behandlung erfolgt z. B. mit einem Stück Samt oder einer Carbonfaserbürste (s. Kap. 3.2.1.3). Lange Zeit glaubte man, daß das zum Reiben verwendete Material die Effizienz des Prozesses bestimmte. Es ist aber bewiesen, daß nahezu jedes Reibmaterial (Samt, Papier, Zellstofftücher, Bürsten, Polierpasten, etc.) zu guten Resultaten führt [12].

Der Mechanismus der Molekülerorientierung ist bisher immer noch nicht vollständig verstanden, obwohl der Effekt bereits 1911 entdeckt wurde [13]. Die Grenzeigenschaften des Substrates und des LCs sind noch nicht soweit aufgeklärt, daß eine eindeutige Beschreibung der ablaufenden Prozesse gegeben werden kann. Verschiedene Hypothesen wurden vorgeschlagen, um den Mechanismus zu erklären. Eine davon ist das Vorhandensein von Mikroriefen, die beim Reibprozeß entstanden sind (s. auch REM-Aufnahmen in Kap. 3.3.1), und die die Orientierung des Flüssigkristalls mittels makroskopisch-elastischer Effekte bewirken [14]. Eine andere Theorie geht davon aus,

daß die Polymerketten in der Nähe der Oberfläche durch den Prozeß in Reibrichtung orientiert werden, und daß diese Ketten dann als anisotroper Kopplungsort für die Moleküle des Flüssigkristalls fungieren [15–16].

Für den Fall von Nematen auf geriebenem Polyimid (PI) schlagen Sugimura et al. [17] einen Orientierungseffekt vor, der auf der beim Reibprozeß erzeugten statischen elektrischen Ladung auf dem PI beruht. Da aber auch ein quantitatives Verständnis der Reibungselektrizität fehlt, läßt sich beim gegenwärtigen Stand des Wissens über Polymere die exakte beim Reibprozeß induzierte Ladung nicht angeben, so daß die Autoren von der Annahme einer homogenen Oberflächenladungsverteilung ausgehen. Ein durch diese statischen Ladungen induziertes elektrisches Feld, das auch von der Topologie des Substrates abhängt, führt dann zu einer leicht verzerrten homogenen Orientierung von Molekülen mit positiver dielektrischer Anisotropie ( $\Delta\epsilon > 0$ ). Moleküle mit negativer dielektrischer Anisotropie ( $\Delta\epsilon < 0$ ) erhalten eine Direktorverteilung, die homogen und unverzerrt ist.

Die Ausrichtung der Flüssigkristalle (Nematen, Smekten [18]) ist jedoch nicht immer identisch mit der Reibrichtung [19]. Hier gibt man den Azimuthwinkel  $\phi$ , den der Direktor mit der Reibrichtung einschließt, an. Die Größe des Tiltwinkels  $\theta$  liegt bei geriebenen Polymeren im Bereich von ca.  $1^\circ$ – $5^\circ$  [12].

Als Orientierungsschichten für Flüssigkristalle sind bisher nahezu alle Gruppen von Polymeren vorgeschlagen worden. Verwendet wurden z. B. Polystyrol und seine Derivate [18], Poly(vinylalkohol) [20], Zelluloseester und -ether [21], Polyester [22], Epoxidharze [23], Polyurethane [24], Polysilikone [15] und am häufigsten Polyimide [25–30]. Letztere haben gegenüber den anderen Polymeren folgende wesentliche Vorteile:

- 1) man kann leicht dünne Schichten aus ihnen herstellen,
- 2) sie haben eine hohe chemische und thermische Resistenz,
- 3) sie zeigen eine sehr gute Haftung an Glas und oxidierten Oberflächen (z. B. an ITO) [31],
- 4) sie liefern eine große Beeinflußbarkeit der Orientierungsparameter durch die Modifizierbarkeit ihrer chemischen Struktur [31].

Für die Verwendung in PLEDs sind vor allem die ersten drei Punkte von Bedeutung. Insbesondere zeigt sich, wie wichtig es ist (Punkt 2), daß eine vorstrukturierte Polyimidschicht beim Aufcoaten der nachfolgenden LCP-Schicht nicht angelöst wird (s. Kapitel 3).

Es gibt weitere Methoden zur Erzeugung von orientierten Monodomänen bei Flüssigkristallen. Dazu gehören das Aufdampfen von  $\text{SiO}_x$  oder Metallen unter einem Neigungswinkel auf ein Substrat [32–34], das zu sehr guten Orientierungseigenschaften führt. Hierbei wächst der Film aufgrund der gewählten Geometrie in einer Vorzugsrichtung, so daß die Filmoberfläche mit schräggewachsenen stäbchenförmigen Kristalliten bedeckt ist und diese dann aufgrund ihrer Ausrichtung einen Flüssigkristall (Nematen und Smekten, [35]) orientieren können. Tiltwinkel von  $0^\circ$  bis  $30^\circ$  und von  $60^\circ$  bis  $90^\circ$  können erzeugt werden [12]. Die Methode ist auch deshalb von Interesse, weil mit ihr z. B. bestimmte Nematen (Tolane), die sich mittels der Reibmethode nicht planar orientiert lassen, orientiert werden können [35]. Darüber hinaus gibt es als Orientierungsmethode die Möglichkeit der Verwendung von PI–Langmuir–Blodgett–Filmen [36–38] und von Filmen, deren Oberfläche per photolithographischer Mikrostrukturierung in Form von Riefen behandelt wurden [39].

### *Feldeffekte*

Die Beeinflussbarkeit von niedermolekularen LCs durch elektromagnetische Felder ist seit langem bekannt und wird auch auf breiter Basis kommerziell genutzt [40]. Auch LCPs zeigen diese Eigenschaft [41]. Die Beeinflussbarkeit der LCs beruht auf der Anisotropie der elektrischen und magnetischen Suszeptibilitäten und auf der Tatsache, daß LCs fluide Systeme mit hoher Molekülbeweglichkeit sind. Die Anisotropie in den Suszeptibilitäten führt im Feld zur Ausbildung eines Drehmomentes auf jede Volumeneinheit des Materials, welches den LC in bestimmter Weise zur Feldrichtung zu orientieren versucht. Eine Orientierung im elektrischen Feld ist zudem noch leichter möglich, wenn permanente Dipole im Material vorhanden sind.

Bei LCPs ist der erreichbare Orientierungsgrad stark abhängig vom Polymerisationsgrad und von der Temperatur. Die Aktivierungsenergien für derartige Orientierungsprozesse liegen wesentlich höher als bei niedermolekularen LCs. Seitenketten-LCPs lassen sich aufgrund der vorhandenen Entkopplung der mesogenen Einheiten von der Hauptkette leichter orientieren als MCLCPs.

Maret und Bloomstein [34] fanden, daß MCLCPs, die über einen größeren Temperaturbereich eine nematische Phase ausbilden, mit Hilfe eines starken Magnetfeldes (16T) ausgerichtet werden können. Die Ausrichtung konnte auch durch Abkühlen unterhalb von  $T_g$  eingefroren werden.

### 2.2.2 Orientierung nicht-flüssigkristalliner Materialien

Es gibt eine Reihe von Verfahren, um auch in nicht-flüssigkristallinen Materialien orientierte Strukturen zu erzeugen. Eines davon ist das epitaktische Wachstum von Substanzen (Oligomere, Polymere) auf dünnen Schichten von Orientierungspolymeren wie im LC-Fall [43–44]. Die Methode ist analog und ebenso einfach wie die in 2.2.1 beschriebene und beruht wahrscheinlich auf den gleichen physikochemischen Prinzipien. Der entscheidende Unterschied zur Verwendung von Flüssigkristallen ist jedoch, daß aufgrund von fehlender Selbstorganisation bei nicht-mesogenen Substanzen

- 1) die Orientierung nie über die gesamte Schichtdicke hinweg gleichmäßig oder gar vollständig sein kann,
- 2) die Orientierung mit steigender Temperatur (thermische Bewegung) wieder abnimmt (Tendenz zur Isotropisierung); dies ist besonders negativ zu vermerken bei Anwendungen in PLEDs, die ja bei Betrieb Joulesche Wärme erzeugen,
- 3) der Effekt nie so stark sein kann, wie im LC-Fall.

So wurde beispielsweise PTFE (Teflon) erfolgreich als orientierungsvermittelnde Schicht eingesetzt [45]. Bei dem Verfahren wird mittels der Pooley/Tabor-hot-dragging-Methode [46] über Reibungstransfer ein dünner (2–100nm), orientierter Film (sog. Transferfilm) aus PTFE auf ein glattes Substrat (Glas, Siliziumwafer) aufgebracht, wobei die Kontrolle der Parameter Temperatur, Druck und Geschwindigkeit die Filmqualität, die Rauigkeit und die Dicke bestimmt. Die Ketten des PTFE sind dadurch parallel zur Reibrichtung in der Substratebene ausgerichtet. Auf diesen Film aus der Schmelze, über CVD oder aus Lösung aufgebrachte Substanzen verschiedenster Klassen (Organika wie Adipinsäure, Alkane; Anorganika wie Thalliumchlorid; Flüssigkristalle; Monomere wie Paraxylylen; Polymere wie Polyethylen, Polyanilin) werden orientiert, wobei auch hier —

ähnlich wie bei dem in dieser Arbeit verwendeten Polyimid — die wichtige Eigenschaft der chemischen und thermischen Resistenz des PTFE von Bedeutung ist.

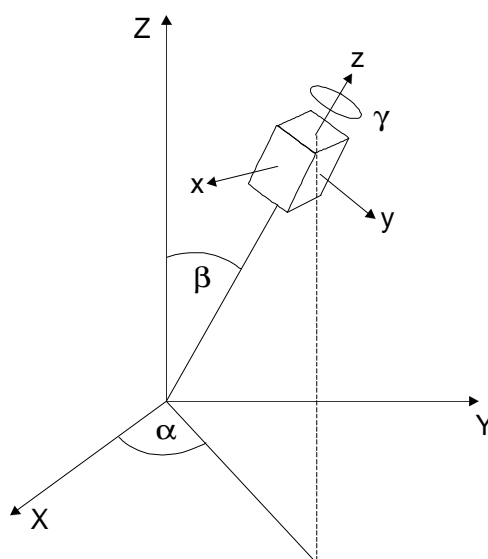
Die besondere Eigenschaft der Verstreckbarkeit von Polymeren liefert eine andere Methode zur Orientierung. Diese führt zwar [47] zu recht hohen Anisotropiewerten, hat jedoch den Nachteil, daß sie mit einer Mindestfilmdicke arbeiten muß, so daß eine Anwendung in PLEDs limitiert ist (s. a. Diskussion in Kap. 3).

Verstreckt worden zur Orientierung ist bisher vor allem auch PPV. Dies geschieht immer dadurch, daß der Precursor (Sulfonium- oder Methoxy-) verstreckt und anschließend konvertiert wird. Der Vorgang kann unter Temperatureinwirkung [48–52] oder auch kalt erfolgen [53].

## 2.3 Mathematische Beschreibung der Orientierungsordnung

Die Parallelität der Moleküle in Flüssigkristallen ist nicht exakt und hängt stark von der Temperatur ab. Dies liegt an zeitlichen Fluktuationen der Einzelmolekülorientierung aufgrund von Wärmebewegungen. Eine Beschreibung des Ordnungszustandes der Moleküle kann daher nur über eine zeitliche und räumliche Mittelung erfolgen.

Im folgenden sei unter der Orientierung eines molekularen Elementes (z. B. Einzelmolekül oder Segment einer Polymerkette) die räumliche Position dieses Elementes relativ zu einem (rechtshändigen) Laborsystem XYZ verstanden. Dabei ist dem Element ein molekulares Koordinatensystem xyz zugeordnet, so daß mittels der Eulerschen Winkel ( $\alpha\beta\gamma$ ) eine eindeutige Beschreibung dieser Orientierung erfolgen kann (Abb. 2.3).



**Abb. 2.3** Definition der Eulerschen Winkel, die die Orientierung eines molekularen Elementes mit eigenem System xyz in einem makroskopischen Probensystem XYZ angeben.  $\alpha$  ist der Azimutalwinkel,  $\beta$  der Polarwinkel und  $\gamma$  stellt den Drehwinkel des Elementes um seine  $z$ -Achse dar.

Hat man es mit zylindersymmetrischen Objekten (diese führen zu uniaxialen Phasen) zu tun, so bestimmt die Größe

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \beta - 1 \rangle$$

die mittlere Orientierung der Moleküllängsachse relativ zur Vorzugsrichtung  $z$ . Sie wird Ordnungsparameter (OP) genannt. Der OP ist ein Erwartungswert und ergibt sich als niedrigster, nichttrivialer Entwicklungskoeffizient der Verteilung der Molekülachsen nach Kugelflächenfunktionen:

$$S = \langle P_2(\cos \beta) \rangle \quad \text{mit} \quad \cos \beta = \underline{w} \cdot \underline{n} = w_z.$$

Hierbei sind  $\underline{w}$  und  $\underline{n}$  Einheitsvektoren in Richtung der Moleküllängsachse ( $z$ ) bzw. in Richtung von  $Z$ , die Klammern stellen eine statistische Mittelung über alle Moleküle ( $\beta$ -Werte) dar.

Der OP hat nun folgende Eigenschaften: In der isotropen Phase ist  $S = 0$  wegen  $\langle \cos^2 \beta \rangle = \langle w_z^2 \rangle = 1/3 \langle w^2 \rangle = 1/3$ . Sind alle Molekülachsen parallel zum Direktor, so ist  $S = 1$  maximal. Den kleinsten Wert  $S = -1/2$  erhält man, wenn alle Molekülachsen in der  $XY$ -Ebene liegen. Negative  $S$ -Werte kommen in niedermolekularen LCs nicht vor, nur in LCPs, da hier die Einzelsegmente auch senkrecht zur Hauptkette liegen können.

Die Beschreibung der Orientierung mittels der Größe  $S$  ist jedoch nicht ausreichend, denn verschiedene Arten der Molekülorganisation führen zu ein und demselben Wert von  $S$ . Beispielsweise könnten in einem Fall alle Moleküle auf einem Kegelmantel verteilt sein und mit der Kegelachse (=Direktor) den Winkel  $\Theta$  einschließen; in einem anderen Fall läge ein Teil der Moleküle parallel und ein anderer senkrecht zum Direktor (im richtigen Verhältnis zueinander), und in einem dritten Fall hätte man eine kontinuierliche Verteilung von Orientierungen, die ebenso wie die anderen zu demselben Wert von  $S$  führt. Um auch zwischen solchen Fällen unterscheiden zu können, ist die Einführung weiterer Parameter notwendig. Zusätzlich kompliziert werden die Verhältnisse noch bei Molekülen ohne Zylindersymmetrie oder bei der Einführung von inneren Freiheitsgraden.

Die genauere Beschreibung erfolgt mittels einer Orientierungsverteilungsfunktion (OVF)  $f(\alpha, \beta, \gamma)$ , die die Wahrscheinlichkeit ausdrückt, ein Molekül mit der Orientierung  $(\alpha, \beta, \gamma)$  zu finden. Hier sind  $(\alpha, \beta, \gamma)$  die Eulerschen Winkel. Jede Einteilchen-Orientierungseigenschaft  $A(\alpha, \beta, \gamma)$  kann dann ausgedrückt werden als

$$\langle A(\alpha, \beta, \gamma) \rangle = \frac{\int d\alpha \sin \beta d\beta d\gamma f(\alpha, \beta, \gamma) A(\alpha, \beta, \gamma)}{\int d\alpha \sin \beta d\beta d\gamma f(\alpha, \beta, \gamma)}.$$

Auch wenn die Verteilung nicht bekannt ist, können mittels Symmetrieargumente bestimmte Vereinfachungen gemacht werden.

Für nematische und smektische (A) Phasen herrscht uniaxiale Symmetrie der Mesophase um den Direktor ( $Z$ -Achse) herum, so daß

$$f(\alpha, \beta, \gamma) = f(\beta, \gamma)$$

mit der Normierung

$$\int_0^\pi d\beta \sin \beta \int_0^{2\pi} d\gamma f(\beta, \gamma) = 1.$$

### I) zylindersymmetrische Moleküle

Weil der Winkel  $\gamma$  die Drehung um die molekulare z-Richtung beschreibt, gilt in diesem Fall  $f(\beta, \gamma) = f(\beta)$ . Sind zusätzlich Kopf und Fuß des Moleküls nicht zu unterscheiden, ist also die Probe symmetrisch zu einer Ebene, die senkrecht zur Achse der uniaxialen Symmetrie (Z-Achse) liegt, so hat man noch  $f(\beta) = f(\pi - \beta)$ . Eine Entwicklung der Verteilung nach Legendre-Polynomen  $P_L(\cos \beta)$  liefert dann

$$f(\beta) = \sum_{L=0}^{\infty} f_L P_L(\cos \beta), \quad L \text{ gerade},$$

wobei die Koeffizienten gegeben sind durch

$$f_L = \frac{2L+1}{2} \langle P_L \rangle, \quad \langle P_L \rangle = \int_0^\pi d\beta \sin \beta P_L(\cos \beta) f(\beta).$$

Man nennt die Parameter  $\langle P_L \rangle$  Ordnungsparameter oder Orientierungsfaktoren und hat also für die Verteilung

$$f(\beta) = \frac{1}{2} + \frac{5}{2} \langle P_2 \rangle P_2(\cos \beta) + \frac{9}{2} \langle P_4 \rangle P_4(\cos \beta) + \dots$$

Der erste nichttriviale Term enthält gerade den Ordnungsparameter S

$$\langle P_2 \rangle \equiv S = \left\langle \frac{3}{2} \cos^2 \beta - \frac{1}{2} \right\rangle = \int_0^{\pi/2} f(\beta) \left( \frac{3}{2} \cos^2 \beta - \frac{1}{2} \right) \sin \beta d\beta.$$

Die Verteilungsfunktion ist also mit dem Ordnungsparameter S nur näherungsweise beschrieben, man benötigt eigentlich immer noch zusätzlich die höheren Terme der Entwicklung.

### II) nicht-zylindersymmetrische Moleküle

Ausgangspunkt ist hier die Funktion  $f(\beta, \gamma)$ , die nach den komplexen, orthogonalen Wigner-Funktionen  $D_{mm}^L(\alpha, \beta, \gamma)$  entwickelt wird. Hierbei erhält man als Entwicklungskoeffizienten die Wigner-Rotationsmatrizen, die die Ordnungsparameter darstellen. Ein Spezialfall der Wigner-Funktionen stellen die Kugelflächenfunktionen dar für den Fall, daß die Verteilung unabhängig ist von  $\alpha$ . In diesem Fall erhält man Ordnungsparameter, die auch als Komponenten der Saupe'schen Ordnungsmatrix  $\underline{\underline{S}}$  dargestellt werden können:



$$\underline{\underline{S}} = \begin{pmatrix} \langle \frac{3}{2} \sin^2 \beta \cos^2 \gamma - \frac{1}{2} \rangle & \langle \sin^2 \beta \cos \gamma \sin \gamma \rangle & \langle \sin \beta \cos \beta \cos \gamma \rangle \\ \langle \sin^2 \beta \cos \gamma \sin \gamma \rangle & \langle \frac{3}{2} \sin^2 \beta \sin^2 \gamma - \frac{1}{2} \rangle & \langle \sin \beta \cos \beta \sin \gamma \rangle \\ \langle \sin \beta \cos \beta \cos \gamma \rangle & \langle \sin \beta \cos \beta \sin \gamma \rangle & \langle \frac{3}{2} \cos^2 \beta - \frac{1}{2} \rangle \end{pmatrix}.$$

In der Praxis kann immer nur eine begrenzte Anzahl von Ordnungsparametern experimentell bestimmt werden, so daß die Kenntnis der zugrundeliegenden OVF nie vollständig ist.

Smektische Phasen unterscheiden sich von nematischen durch die Anordnung der Moleküle in Schichten. Daher reicht es eigentlich nicht aus, die Orientierung mittels  $S$  zu charakterisieren, sondern man müßte zusätzlich das Ausmaß der Korrelation der Molekülschwerpunkte angeben [54]. Da dies aber für die Emissionseigenschaften, die im Rahmen dieser Arbeit von Interesse sind, nicht relevant ist, erfolgt die Charakterisierung der Orientierung nur mittels der für Nematiten beschriebenen Größen.

## 2.4 Experimentelle Bestimmung von Ordnungsparametern

Physikalische Prozesse, die durch einen Tensor zweiter Stufe beschrieben werden können, sind intrinsisch anisotrop. Meßmethoden, die auf solchen Prozessen beruhen, sind daher in der Lage, bei orientierten Systemen den Term  $\langle P_2 \rangle$  und somit die Ordnungsparameter zu bestimmen. Zu ihnen gehören Methoden wie die Messung des Lineardichroismus, der Doppelbrechung, der polarisierten Fluoreszenz, der polarisierten Ramanstreuung, etc.

Die Fluoreszenzpolarisationsmethode liefert aber nicht nur das zweite Moment  $\langle P_2 \rangle$  der Orientierungsverteilung, sondern auch zusätzlich das vierte ( $\langle P_4 \rangle$ ) und damit eine fast ausreichende Information über den Typ der OVF.

Im folgenden seien nur flächenförmige Proben mit uniaxialer makroskopischer Symmetrie betrachtet, bei denen der Direktor in der Probenebene liegt. Diese Einschränkung ist, wie später gezeigt wird, gerechtfertigt, da die in dieser Arbeit betrachteten Proben uniaxial sind und auch die Direktorrichtung aufgrund der speziellen Vorbehandlung in der Probenebene liegt (s. Kap. 3.3.1.2).

### Lineardichroismus

Die Stärke der Absorption von elektromagnetischer Strahlung durch ein Molekül hängt ab von dem Winkel  $\omega$ , den der Vektor des Übergangsdipolmomentes (ÜDM)  $\underline{M}$  des Moleküles mit der Richtung des  $\underline{E}$ -Vektors des einfallenden Lichtes bildet:

$$A = k(\underline{M} \cdot \underline{E})^2, \quad (k = \text{Proportionalitätskonstante}).$$

Betrachtet sei eine Probe mit nicht-isotroper Anordnung der Moleküle. Der Lineardichroismus (LD) ist dann definiert als die Differenz der Absorption für linear polarisiertes Licht parallel und senkrecht zu einer Vorzugsrichtung (Direktor)

$$LD = A_p - A_s.$$

Wäre die Probe isotrop, so hätte man für den Wert der Absorption

$$A_{iso} = \frac{A_p + 2A_s}{3}.$$

Verdoppelt man die isotrope Absorption in der Probe, so verdoppelt sich auch der Wert für den LD. Daher ist es sinnvoll mit dem sog. reduzierten Lineardichroismus zu arbeiten:

$$LD_r = LD/A_{iso}.$$

Nach [55–56] gilt nun folgender Zusammenhang zwischen dem OP und den Werten der Absorption:

$$S = \frac{2\cot^2 \varphi + 2}{2\cot^2 \varphi - 1} \cdot \frac{A_p - A_s}{A_p + 2A_s}.$$

Hierbei ist  $\varphi$  der Winkel, den das ÜDM im Molekül mit der Moleküllängsachse einschließt. Das heißt es ist möglich, mittels des Lineardichroismus den Wert des zweiten Momentes der OVF zu ermitteln.

### *Fluoreszenz*

Werden Fluoreszenzeinheiten, die z. B. Bestandteil eines Polymeren sind, mittels linear polarisierten Lichtes angeregt, so liefert der Polarisationsgrad des Fluoreszenzlichtes ein Maß für die Orientierung der ÜDM der Emission in bezug auf z. B. die Richtung der Polarisation in der Anregung. Eine Methode zur Bestimmung von molekularen Orientierungsgrößen bei Polymeren wurde von Nishijima eingeführt (Methode der polarisierten Fluoreszenz) [57]. Mit ihr ist man in der Lage, zwischen verschiedenen Verteilungsfunktionen zu unterscheiden, da sie eine Funktion der vierten Momente der OVF ist. Eine solche Unterscheidung kann z. B. die Dichroismusmessung nicht liefern, da in sie nur die zweiten Momente eingehen.

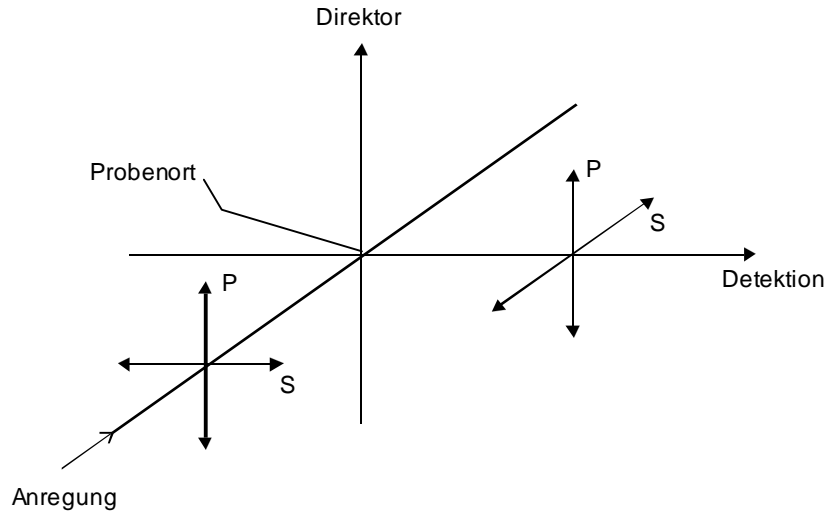
Die Wahrscheinlichkeit der Absorption von Licht mit dem elektrischen Vektor  $\underline{E}_i$  durch ein Molekül mit dem ÜDM für die Absorption  $\underline{M}_{abs}$  ist proportional zum Skalarprodukt aus beiden Vektoren. Das anschließend emittierte Photon befindet sich im Polarisationszustand längs des ÜDM  $\underline{M}_{em}$  für die Emission und werde detektiert via Analysator mit Durchlaßrichtung  $\underline{E}_A$ . Dann ist die gemessene Intensität der Fluoreszenz

$$I \propto (\underline{E}_i \cdot \underline{M}_{abs})^2 (\underline{E}_A \cdot \underline{M}_{em})^2.$$

Man kann für ein solches Fluoreszenzexperiment, bei dem im Anregungs- und Emissionskanal mit polarisierter Strahlung gearbeitet bzw. detektiert wird, zunächst den Grad der Fluoreszenzpolarisation (auch Anisotropie genannt) definieren [58]

$$r = \frac{I_{pp} - GI_{ps}}{I_{pp} + 2GI_{ps}}.$$

Hierbei bedeuten (s. Abb. 2.4) die Indizes s und p die senkrechte bzw. parallele Position (relativ zum Probendirektor) der Polarisatoren im Anregungsstrahl (erster Index) bzw. im Fluoreszenzstrahl (zweiter Index), G stellt einen Korrekturfaktor für die Polarisationsrichtungsabhängigkeit der Detektoreinheit dar.



**Abb. 2.4** Darstellung der Verhältnisse bei einem Fluoreszenzpolarisationsexperiment. Gezeichnet sind der Anregungs- und der Detektionsstrahlengang mit den Richtungen der Komponente des elektrischen Feldvektors in bezug auf die Probenvorzugsrichtung (=Direktor). Die parallele Richtung ist mit einem p, die senkrechte Richtung mit einem s gekennzeichnet.

Dieser Ausdruck für  $r$  ist aber (trotz der eingangs erwähnten Beschränkung auf uniaxiale Systeme etc.) im Gegensatz zu den Verhältnissen bei Absorptionsexperimenten nicht identisch mit dem zweiten Moment der OVF, also  $r \neq S$ . Dies liegt an der selektiven Anregung der Moleküle durch das eingestrahlte Licht. Strahlt man jedoch stattdessen unpolarisiertes Licht im Eingangskanal ein, so entfällt die Selektivität in der Anregung, und für die Detektion mit einem Polarisator in Richtung s bzw. p gilt dann

$$S = \frac{I_p - GI_s}{I_p + 2GI_s}.$$

Daher läßt sich auch in diesem Fall das zweite Moment der OVF leicht bestimmen. Die Bestimmung des vierten Momentes kann jedoch nur über die Anregung mit polarisiertem Licht erfolgen. Es sind mehrere Messungen ( $I_{pp}$ ,  $I_{ps}$ ,  $I_{sp}$ ,  $I_{ss}$ ) sowie zusätzlich die Messung an einer isotropen Probe notwendig. Entsprechendes findet man z. B. in [59–60]. Ziel der vorliegenden Arbeit war jedoch nicht, eine möglichst genaue Approximation der OVF zu leisten, sondern den maximal erreichbaren Grad der Polarisation in den untersuchten Systemen zu ermitteln. Daher soll im folgenden auch nicht weiter auf die OVF-Abhängigkeiten eingegangen werden.

#### *Elektrolumineszenz:*

Vorraussetzung für die EL-Emission der zu betrachtenden Moleküle ist die Bildung von Exzitonen. Bei den vorgelagerten Prozessen Ladungsträgerinjektion und Ladungsträgertransport ist auch bei Annahme einer idealen Ausrichtung der Emittereinheiten keinerlei Selektivität zu erwarten, da weder eine mögliche Veränderung der Injektions-

schwelle noch ein eventuell gerichteter Transportvorgang Einfluß haben auf die Besetzung von Zuständen. Aus diesem Grunde gilt auch hier bei gleichen Voraussetzungen wie oben

$$S = \frac{I_p - GI_s}{I_p + 2GI_s}.$$

Das bedeutet, daß aus polarisierten EL-Messungen ebenfalls auf den Ordnungsparameter geschlossen werden darf.

## 2.5 Modell zur Beschreibung des Polarisationszustandes von Licht

Licht tritt meistens weder vollständig polarisiert noch vollständig unpolarisiert auf, so daß ein allgemeiner Lichtstrahl zusammengesetzt ist aus einem unpolarisierten und einem elliptisch polarisierten Strahl (teilpolarisiertes Licht). Eine mögliche Beschreibung teilpolarisierten Lichtes geschieht mit Hilfe der 1852 von Stokes [61] eingeführten Stokesschen Parameter (SP) I, Q, U und V.

Müller [62] zeigte dann, daß die SP als Komponenten eines Spaltenvektors (Vierervektor)  $\underline{S}$  betrachtet werden können, der den Polarisationszustand und die Intensität eines Lichtstrahles repräsentiert. Die Beschreibung gilt für vollständig, teilweise oder unpolarisiertes Licht mono- oder polychromatischer Natur.

$$\underline{S} = (I, Q, U, V)^T.$$

Die vier Parameter haben die Dimension einer (zeitlich gemittelten) Intensität und können sowohl operationell als auch nach den Gesetzen der Maxwellschen Theorie definiert werden. In letzterem Falle hat man [63]

$$\begin{aligned} I &= \langle E_x^2 + E_y^2 \rangle \\ Q &= \langle E_x^2 - E_y^2 \rangle \\ U &= \langle 2E_x E_y \cos \delta \rangle \\ V &= \langle 2E_x E_y \sin \delta \rangle. \end{aligned}$$

Hierbei sind  $E_x$  und  $E_y$  Momentanwerte der Komponenten des  $\underline{E}$ -Vektors in einem Koordinatensystem (KS) senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Strahles und  $\delta$  stellt die momentane relative Phasendifferenz dar ( $\delta = \delta_x - \delta_y$ ). Die zeitliche Mittelung ist durch die Klammern angedeutet.

Da man oft nur an relativen Werten interessiert ist, benutzt man die normierten SP,  $S_j := P/I$  ( $j=0, \dots, 3$ ;  $P=Q, U, V$ ) und hat

$$\underline{S}^n = (S_0, S_1, S_2, S_3)^T.$$

Für unpolarisiertes Licht gilt  $S_j=0 \forall j \neq 0$ , für vollständig polarisiertes Licht ist

$$S_0 = \sqrt{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2},$$

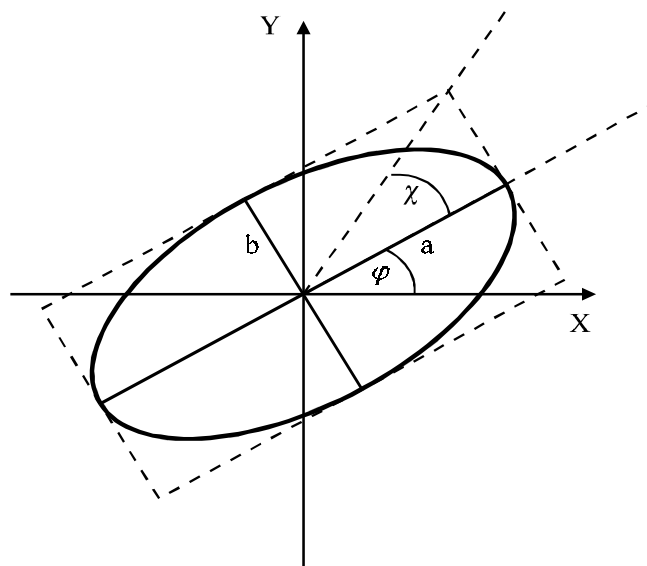
d.h.  $S_0$  ist redundant. Dies ist bei teilpolarisiertem Licht nicht der Fall.

Das Konzept des teilpolarisierten Lichtes, bei dem man das Licht eindeutig in zwei Komponenten  $K_p$  (komplett polarisierter Anteil) und  $K_u$  (unpolarisierter Anteil, ohne Kohärenz mit  $K_p$ ) aufteilt, führt automatisch zur Definition des Polarisationsgrades  $P$

$$P = \frac{I_p}{I_p + I_u},$$

wobei  $I_j$  die Intensität der Komponente  $K_j$  darstellt. Mit den SP wird dann

$$P = \frac{\sqrt{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2}}{S_0}.$$



**Abb. 2.5** Veranschaulichung der Parameter zur Beschreibung von elliptisch polarisiertem Licht.

Die Beschreibung der allgemeinsten Form von polarisiertem Licht (elliptisch) erfolgt über die Angabe von drei Größen (s. Abb. 2.5):

- 1) Der Azimuthwinkel  $\varphi$  gibt die Lage der großen Hauptachse der Ellipse in bezug auf eine Vorzugsachse  $X$  an; es gilt  $0 \leq \varphi < \pi$ .
- 2) Das Achsenverhältnis von kleiner zu großer Hauptachse  $b/a$  ist ein Maß für die Elliptizität  $|\tan \chi| = b/a$ , wobei  $-\pi/4 \leq \chi \leq +\pi/4$ .

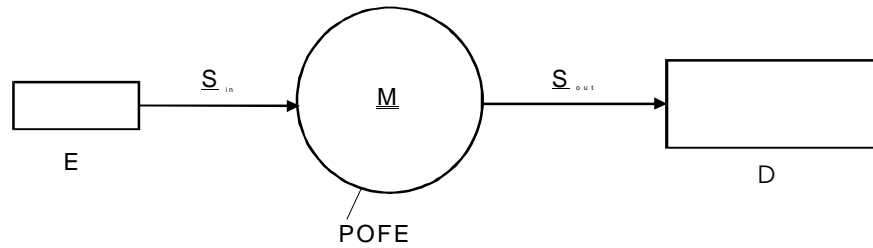
- 3) Der Umlaufsinn des  $\underline{E}$ -Vektors auf der Ellipse führt zu rechts elliptisch polarisiertem oder links elliptisch polarisiertem Licht (rep/lep)<sup>3</sup>; diese Eigenschaft kann auch mit der Vorzeichenkonvention  $\chi > 0$ : rep,  $\chi < 0$ : lep in Punkt 2) integriert werden.

Der Azimuthwinkel  $\varphi$  und der Hilfswinkel  $\chi$  der Elliptizität lassen sich über die SP folgendermaßen ausdrücken [64]:

$$\varphi = \frac{1}{2} \arctan\left(\frac{S_2}{S_1}\right)$$

$$\chi = \frac{1}{2} \arcsin\left(\frac{S_3}{\sqrt{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2}}\right).$$

Die wichtigste Anwendung findet der Stokes-Formalismus in Verbindung mit dem Müller-Matrix-Formalismus [65]. Dieser Formalismus ist ein rein phänomenologischer, er kann nicht aus der Maxwell-Theorie abgeleitet werden, erweist sich aber als ausgesprochen hilfreich bei der Berechnung komplexer optischer Systeme.



**Abb. 2.6** Schematische Darstellung eines typischen Meßaufbaus bestehend aus dem Erzeuger des Polarisationszustandes (E), dem POFE und dem Detektor (D). Dem POFE wird eine MM  $\underline{\underline{M}}$  zugeordnet, die auf den Stokes-Vektor  $\underline{S}_{in}$  des einfallenden Lichtes wirkt und ihn umwandelt in  $\underline{S}_{out}$ .

Die Wirkung linearer polarisationsoptischer Funktionselemente (POFE) wie z. B. Polarisatoren, Phasenschieber, Absorber, und Depolarisatoren kann in diesem Formalismus durch  $4 \times 4$  Matrizen (Müller-Matrizen, MM) beschrieben werden. Der Effekt eines solchen Elementes, dem die Matrix  $\underline{\underline{M}}$  zugeordnet ist, auf einen einfallenden Lichtstrahl (Vektor  $\underline{S}_{in}$ ) wird dann beschrieben durch ein Matrixprodukt, so daß der transmittierte Lichtstrahl gegeben ist durch (s. Abb. 2.6)

$$\underline{S}_{out} = \underline{\underline{M}} \cdot \underline{S}_{in}.$$

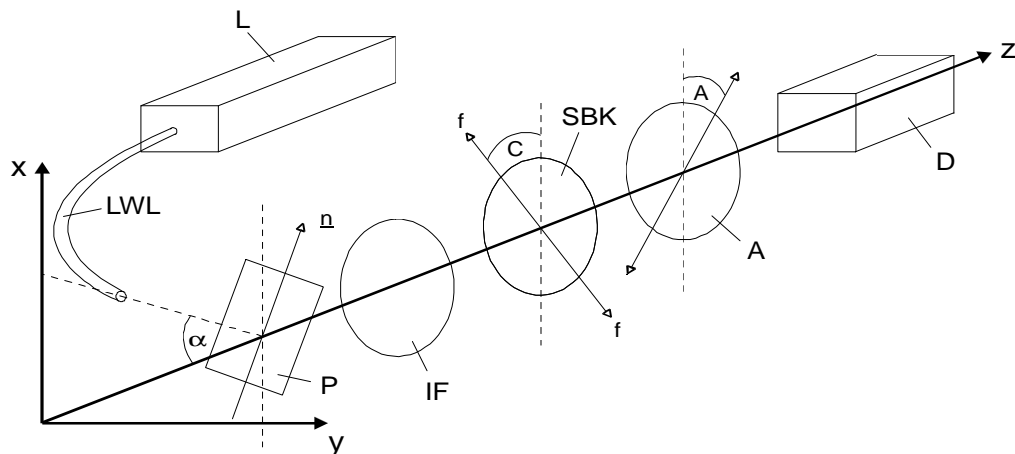
Die meisten der 16 Matricelemente sind null für unterschiedliche POFE. Eine Müller-Matrix zeigt nicht nur die Art des POFE an, sondern auch seine Orientierung (Azimuth). Eine Anordnung mit mehreren POFE wird durch eine entsprechende Anzahl von MM, die multiplikativ miteinander verknüpft werden, beschrieben.

<sup>3</sup> Hierbei wird folgende (sog. traditionelle) Terminologie verwendet: Man spricht von rep Licht, wenn für einen Beobachter, der entgegen der Lichtrichtung blickt, der Endpunkt des  $\underline{E}$ -Vektors eine Ellipse im Uhrzeigersinn umschreibt.

## 2.6 Universal–Fourier–Polarimetrie

Die während der Anfertigung dieser Arbeit stetig gestiegene Zahl von Systemen organischer LEDs, die (teil-)polarisiertes Licht emittieren [47, 66–70], zeigt, wie wichtig eine definierte, schnelle Analyse des exakten Polarisationszustandes des von solchen Systemen emittierten Lichtes im Hinblick auf eine Qualitätsaussage ist.

In Anlehnung an die in der Ellipsometrie üblichen, automatisierten Verfahren wurde daher beschlossen, einen typischen Aufbau, wie er von Hauge, Aspnes und Dill [71–76] beschrieben wurde, für den Zweck der Vermessung von potentiellen LED–Systemen in Fluoreszenz und EL abzuwandeln. Das dabei entstandene Meßsystem [77] kann (in Einklang mit der von Skinner [78] verwendeten Nomenklatur) etwa als automatisches Universal–Fourier–Polarimeter mit rotierendem Kompensator bezeichnet (AUFPP) werden.



**Abb. 2.7** Schematische Darstellung der Versuchsanordnung zur Analyse der Stokes'schen Parameter mit dem automatischen Universal–Fourier–Polarimeter (AUFPP). L: Laser, LWL: Lichtwellenleiter (Depolarisator), P: Probe, IF: Interferenzfilter, SBK: Soleil–Babinet–Kompensator, A: Analysator, D: Detektor.

Der prinzipielle Aufbau des AUFPP ist anhand von Abb. 2.7 ersichtlich (Einzelheiten findet man in 4.2). Das von der Probe emittierte Licht wird zunächst mittels eines Interferenzfilters auf die gewünschte Wellenlänge monochromatisiert und gelangt dann in die eigentliche AUFPP–Einheit, bestehend aus einem drehbar gelagerten Kompensator, einem feststehenden Analysator und einem Detektor.

Da der Analysator fest steht, hat man den Vorteil, keine Polarisationsrichtungsabhängigkeit im Ansprechverhalten des Detektors berücksichtigen zu müssen. Die Vorzugsachse der Probe (z. B. die Direktorrichtung), die schnelle Achse des Kompensators sowie die Durchlaßrichtung des Analysators sind relativ zur x–Achse des

Laborsystems positioniert. Als Kompensator wurde ein Soleil–Babinet verwendet, da dieser für den gesamten Bereich des sichtbaren Spektrums (und auch darüber hinaus) auf einen gewünschten Wert der Wellenlänge (je nach Emissionsspektrum der Probe) als  $\lambda/4$ –Plättchen eingestellt werden kann.

Für Messungen der Photolumineszenz wird die Probe entweder mit einem Laser oder über eine Xenon–Lampe angeregt. Um bei der Messung der registrierten Intensitäten Effekte zu vermeiden, die auf eine Polarisation im Anregungslicht zurückzuführen sind, war es notwendig, unpolarisiert einzustrahlen. Darum wurde ein Lichtleiter zur Depolarisation verwendet (s. 4.2.3), der das Anregungslicht unter einem Winkel  $\alpha$  zur Probennormalen (optische Achse) auf die Probe lenkte.

Die MM des Analysators, dessen Durchlaßrichtung unter einem (festen) Winkel  $A$  ( $A$  positiv im Gegenuhrzeigersinn) zur  $x$ –Achse (Vorzugsrichtung) liegt, ist nach [65] gegeben durch

$$\underline{\underline{P}}(A) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & \cos 2A & \sin 2A & 0 \\ \cos 2A & \cos^2 2A & \sin 2A \cos 2A & 0 \\ \sin 2A & \sin 2A \cos 2A & \sin^2 2A & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

die des drehbaren Soleil–Babinet–Kompensators (eingestellt als  $\lambda/4$ –Plättchen), dessen schnelle Achse unter dem (variablen) Winkel  $C$  ( $C$  positiv im Gegenuhrzeigersinn) zur  $x$ –Achse steht lautet

$$\underline{\underline{R}}(C) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos^2 2C & \sin 2C \cos 2C & -\sin 2C \\ 0 & \sin 2C \cos 2C & \sin^2 2C & \cos 2C \\ 0 & \sin 2C & -\cos 2C & 0 \end{pmatrix}.$$

Der Stokessche Vektor von elliptisch polarisiertem Licht hat in normierter Form die Gestalt

$$\underline{S}_{in}^n = \begin{pmatrix} 1 \\ \cos 2\chi \cos 2\varphi \\ \cos 2\chi \sin 2\varphi \\ \sin 2\chi \end{pmatrix}.$$

Bildet man nun entsprechend der Reihenfolge des Lichtdurchganges das Produkt der beiden Matrizen  $\underline{\underline{P}}(A)$  und  $\underline{\underline{R}}(C)$  und läßt es auf diesen Vektor  $\underline{S}_{in}^n$  wirken, so liefert dies einen Stokesschen Vektor  $\underline{S}_{out}^n$ , dessen erstes Element die folgende Gestalt hat<sup>4</sup>:

$$I(C) = A_0 + A_2 \cos 2C + B_2 \sin 2C + A_4 \cos 4C + B_4 \sin 4C$$

mit

<sup>4</sup> Nur dieses erste Element ist von Relevanz, da es die meßbare Intensität wiedergibt.



$$A_0 = \frac{1}{4}(2 + \cos 2\chi \cos 2(A - \varphi))$$

$$A_2 = \frac{1}{2}(\sin 2\chi \sin 2A)$$

$$B_2 = -\frac{1}{2}(\sin 2\chi \cos 2A)$$

$$A_4 = \frac{1}{4}\cos 2\chi \cos 2(A + \varphi)$$

$$B_4 = \frac{1}{4}\cos 2\chi \sin 2(A + \varphi)$$

Schickt man also elliptisch polarisiertes Licht auf eine derartige Anordnung aus drehbarem Kompensator ( $\lambda/4$ -Plättchen) und nachfolgendem Analysator, so ist die hinter dem Analysator meßbare Intensität in Abhängigkeit von der Stellung C des Kompensators in Form einer endlichen Fourierreihe in C darstellbar. Kennt man die Koeffizienten  $A_0$  bis  $B_4$ , so lassen sich sofort über obige Gleichungen (es sei o.B.d.A.  $A=0$  gewählt) die Elliptizität  $\chi$  sowie der Azimutwinkel  $\varphi$  angeben.

Außerdem stehen  $A_0$  bis  $B_4$  in einem einfachen Zusammenhang mit den Stokesschen Parametern, so daß auch die Angabe des Polarisationsgrades P möglich ist:

$$^{ideal}S_0^n = 1$$

$$^{ideal}S_1^n = 4A_4$$

$$^{ideal}S_2^n = 4B_4$$

$$^{ideal}S_3^n = -2B_2$$

Die Koeffizienten wiederum lassen sich sehr leicht aus einer digitalen Fourieranalyse der Meßdaten gewinnen, z. B. mittels einer Fast-Fourier-Transformation (FFT).

Bisher wurden nur ideale POFE betrachtet. Der allgemeine Fall, bei dem nicht-ideale Kompensatoren und Analysatoren sowie Justierfehler berücksichtigt werden müssen, führt zu etwas modifizierten Gleichungen für  $A_0$  bis  $B_4$  bzw. die  $S_j$ :

$$S_0^n = A_0 - \frac{A_4(1-f)}{f}$$

$$S_1^n = \frac{A_4}{f}$$

$$S_2^n = \frac{B_4}{f}$$

$$S_3^n = \frac{1}{r}(-B_2 + B_4 \frac{s}{f})$$

Hierbei stellen die Größen  $f$ ,  $s$  und  $r$  Defektparameter dar, die über

$$r = \sqrt{1-s^2 - (1-2f)^2}$$

miteinander verknüpft sind. Sie geben an, wie groß die Abweichungen des Systems vom Idealsystem sind. Bei letzterem wären  $f_{ideal} = \frac{1}{2}$ ,  $s_{ideal} = 0$  und  $r_{ideal} = 1$ .

Die Ermittlung von  $f$ ,  $s$  und  $r$  erfolgt über eine Kalibrierungsmessung (s. 4.2.2).

## 2.7 Optische Eigenschaften cholesterischer Flüssigkristalle

### *Grundzüge der de Vriesschen Theorie*

Nematische und smektische (A, B) Systeme verhalten sich wie optisch positiv einachsige Kristalle ( $n_e - n_o > 0$ ), da der die mittlere Lage der Moleküllängsachsen beschreibende Direktor in Richtung der optischen Achse weist. Der Direktor liegt parallel zur größten Hauptachse des Dielektrizitätsellipsoides, weil bei nematogenen und smektogenen Molekülen das größte Diagonalelement des Polarisierbarkeitstensors etwa in Richtung der Moleküllängsachse weist.

In cholesterischen Phasen steht der Direktor jeweils senkrecht auf der Helixachse, die gleichzeitig die optische Achse darstellt. Es handelt sich deshalb um optisch einachsige Kristalle mit negativer linearer Doppelbrechung ( $\Delta n = n_e - n_o < 0$ ).

Einheitlich orientierte cholesterische Phasen (sog. Grandjean-Texturen (GJT) [79]) zeigen eine anomale optische Rotationsdispersion und eine Selektivreflexion von zirkular polarisiertem Licht. Die Wellenlängen des Nulldurchgangs der optischen Rotation,  $\lambda_o$ , und des Maximums der Selektivreflexion,  $\lambda_r$ , sind gleich und proportional der Ganghöhe  $p$  der Helix [80]:

$$\lambda_o = \lambda_r = \bar{n} \cdot p \cdot \cos \vartheta$$

Hierbei ist  $\bar{n}$  der mittlere Brechungsindex einer quasinematischen Schicht mit den Hauptbrechungsindizes  $n_1$  und  $n_2$

$$\bar{n} = \sqrt{\frac{1}{2}(n_1^2 + n_2^2)},$$

$\vartheta$  stellt den Winkel zwischen den Strahlen des einfallenden Lichtes und der Helixachse dar.

De Vries [80] wendete ausgehend vom Oseen-Modell cholesterischer Phasen [81], das die Struktur durch kontinuierlich helicoidal angeordnete Dielektrizitätsellipsoide beschreibt, auf ein solches optisches System die Maxwell'schen Gleichungen an. Dabei führt er neben einem Laborsystem  $xyz$  ein rotierendes KS  $\xi\eta z$  ein, das mit seinen  $\xi$ - und  $\eta$ -Achsen parallel zu den Hauptachsen der quasi-nematischen Schichten liegt. Die  $z$ -Achse wird dabei in Richtung der Helixachse gelegt und mit Fortschreiten in  $z$ -Richtung wächst von Schicht zu Schicht der Rotationswinkel  $\psi = 2\pi z/p$ .

Die Gleichungen für eine sich in  $z$ -Richtung ausbreitende Welle im rotierenden KS ( $\epsilon_1 < \epsilon_2$ )

$$\begin{aligned} \frac{\epsilon_1}{c^2} \frac{\partial^2 E_\xi}{\partial t^2} &= \frac{\partial^2 E_\xi}{\partial z^2} - \frac{4\pi}{p} \frac{\partial E_\eta}{\partial z} - \frac{4\pi^2}{p^2} E_\xi \\ \frac{\epsilon_2}{c^2} \frac{\partial^2 E_\eta}{\partial t^2} &= \frac{\partial^2 E_\eta}{\partial z^2} + \frac{4\pi}{p} \frac{\partial E_\xi}{\partial z} - \frac{4\pi^2}{p^2} E_\eta \end{aligned}$$

haben die Lösung

$$\begin{aligned} E_{\xi} &= A \exp\left(2\pi\left(\frac{t}{T} - \frac{mz}{\lambda}\right)\right) \\ E_{\eta} &= iB \exp\left(2\pi\left(\frac{t}{T} - \frac{mz}{\lambda}\right)\right) \end{aligned} \quad (2.6-1)$$

Hierdurch wird eine elliptisch polarisierte Welle im  $\xi\eta$ -System beschrieben (m spielt die Rolle eines Brechungsindex). Führt man die reduzierten Größen

$$\begin{aligned} \lambda' &= \frac{\lambda}{\bar{n}p} \\ m' &= \frac{m}{\bar{n}} \end{aligned}$$

und die relative Doppelbrechung

$$\alpha = \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + \epsilon_1} = \frac{n_2^2 - n_1^2}{2\bar{n}^2}$$

ein, so erhält man nach Einsetzen der Lösungen in das DGL-System die Beziehungen:

$$\begin{aligned} m_{1,2}'^2 &= 1 + \lambda'^2 \pm \sqrt{\lambda'^4 + 3\lambda'^2 + \alpha^2} \\ f_{1,2} &\equiv \frac{B}{A} = \frac{1 - \alpha - m_{1,2}'^2 - \lambda'^2}{2m_{1,2}'\lambda'} \end{aligned} \quad (2.6-2)$$

Entsprechend den zwei Lösungen für  $m'^2$  existieren zwei elliptisch polarisierte Wellen im  $\xi\eta$ -System mit den zugehörigen Elliptizitäten  $f_1$  und  $f_2$ . Man kann nun verschiedene Grenzfälle diskutieren und erhält dabei als Kernaussagen folgende Ergebnisse:

- 1) Die Ebene linear polarisierten Lichtes wird gedreht (optische Rotation), es tritt optische Rotationsdispersion mit extrem hohen Werten auf. Die Wellenlängenbereiche mit unterschiedlichen Vorzeichen des Drehvermögens werden getrennt durch einen Bereich der selektiven Reflexion.
- 2) Innerhalb eines engen Wellenlängenbereichs um  $\lambda' \approx 1$  herum tritt Totalreflexion von zirkular polarisiertem Licht auf (scheinbarer Zirkulardichroismus (ZD)).

Der ZD cholesterischer Phasen äußert sich darin, daß bei Einstrahlung von unpolarisiertem Licht in ein System mit Rechtsschraube (d-Helix) der rechtszirkular polarisierte (rzp) Anteil ohne Phasensprung reflektiert und der linkszirkular polarisierte (lzp) Anteil durchgelassen wird. Der durch unterschiedliche Extinktionen für lzp und rzp Licht hervorgerufene Dichroismus tritt in Spektralbereichen auf, in denen keine molekulare Absorption vorliegt und ist daher streng zu unterscheiden von dem durch Absorption verursachten ZD chiraler Moleküle. Nach de Vries wird jede planare Welle, die sich parallel zur Helixachse fortpflanzt, bei Wechselwirkung mit einer cholesterischen Struktur aufgrund der Doppelbrechung des LCs in zwei elliptisch polarisierte Komponenten aufgespalten. Diese rotieren in entgegengesetzter Richtung mit leicht

unterschiedlichen Ausbreitungsgeschwindigkeiten (entsprechend den beiden Werten von  $m_{1,2}$ ).

### *Theorie der Fluoreszenzpolarisation achiraler Gastmoleküle in einem cholesterischen Wirtssystem*

Gelöste Gastmoleküle in LC-Lösungsmitteln nehmen i. a. die Direktororientierung des Wirtssystems an. Im Falle von cholesterischen LCs bilden die Moleküllängsachsen der Gastmoleküle eine Helixstruktur aus. Die Konsequenz der Einmischung achiraler Gastmoleküle in eine cholesterische Matrix ist ein ZD in der Absorption, der experimentell und theoretisch nachgewiesen wurde [82]. Zusätzlich konnten Stegemeyer und Mitarbeiter zeigen [83–84], daß die Fluoreszenz (Wellenlänge  $\lambda_F$ ) solcher achiraler Moleküle in derartigen Gastsystemen eine überraschend starke Zirkularpolarisation<sup>5</sup> zeigt, die sie mittels eines Anisotropiefaktors der Form

$$g_e = 2 \cdot \frac{I_L - I_R}{I_L + I_R}$$

beschreiben.  $I_L$  und  $I_R$  sind die von Rechts- bzw. Linkszirkularpolarisatoren durchgelassenen Intensitäten. Die zunächst erstaunliche Tatsache dabei ist, daß diese Art der Polarisation des Fluoreszenzlichtes außerhalb des Bereiches der Selektivreflexion ( $\lambda_F \ll \lambda_c$ , d. h.  $\lambda' \ll 1$ ) auftritt.

Aufbauend auf der de Vries-Theorie entwickelten die Autoren eine Theorie, welche die Effekte recht gut beschreibt. Außerhalb des Bereiches der Selektivreflexion tritt eine elliptische Polarisation der Fluoreszenz auf, die sich aus der Wechselwirkung des im Flüssigkristall durch Emission erzeugten Lichtes mit der Helixstruktur des doppelbrechenden cholesterischen LCs ergibt. Im Bereich der Selektivreflexion läßt sich die dort sehr starke Zirkularpolarisation durch Selektivreflexion des Lichtes an der Grenzfläche zum isotropen Medium erklären.

#### a) außerhalb des Bereiches der Selektivreflexion:

Jede von einem Molekül in Richtung der Helixachse emittierte planare Welle spaltet sich im cholesterischen Medium in zwei elliptisch polarisierte Wellen (2.6-1 mit 2.6-2) auf. Im angrenzenden isotropen Medium läßt sich das Licht, das von einem einzelnen Molekül im LC emittiert wurde, durch eine einzige, im allgemeinen elliptisch polarisierte, Welle beschreiben, welche die Elliptizität  $\tan\chi$  hat, wobei diese abhängt von folgenden Größen [85]:

$$\tan \chi = \tan \chi(A_i, \varphi, f_i, m'_i, p, \lambda', r), \quad i=1,2.$$

$A_i$  sind die Amplituden der  $\xi$ -Komponente der vom Molekül emittierten und anschließend aufgespaltenen Welle,  $\varphi$  ist ihre Phasendifferenz und  $r$  ist der Abstand des betrachteten Moleküls von der Grenzschicht zum isotropen Medium. Für den Anisotropiefaktor erhalten die Autoren

<sup>5</sup> Die Zirkularpolarisation, von der die genannten Autoren sprechen, erweist sich bei genauerer Analyse des Sachverhaltes als elliptische Polarisation.

$$g_e(r) = \frac{4 \tan \chi}{1 + \tan^2 \chi}.$$

Zur Berechnung des experimentell bestimmbaren integralen Wertes  $g_e$  muß dann noch über alle quasi-nematischen Schichten der Probe und alle Molekülorientierungen gemittelt werden. Es ergibt sich als brauchbare Näherungsformel

$$g_e = \frac{\lambda'}{\frac{\lambda'^2}{\alpha} + \frac{\alpha}{4}} \left( \frac{3S_M}{2+S_M} + \frac{\alpha}{2} \left( 1 - \left( \frac{3S_M}{2+S_M} \right)^2 \right) \right)$$

mit  $S_M$  als Ordnungsparameter der Moleküle. Hieran erkennt man, daß für das Auftreten einer elliptischen Polarisierung das Vorhandensein eines anisotropen Wirtsmediums ( $\alpha \neq 0$ ) notwendig ist und eine alleinige helicale Anordnung von Fluoreszenzmolekülen in einer isotropen Wirtsphase nicht ausreicht.

b) im Gebiet der Selektivreflexion:

Hier erhält man als Form der Welle, die ins isotrope Medium übertritt, eine nahezu zirkular polarisierte mit

$$g_e(r) \equiv g_e \approx 2 \cdot \operatorname{sgn} p.$$

(Zum Vorzeichen von  $p$  s. 1.2.1) Der Anisotropiefaktor ist hier weder vom Abstand der fluoreszierenden Teilchen zur Grenzfläche noch von der Lage der Teilchen im  $\xi\eta$ -System abhängig, so daß eine Mittelung entfallen kann.

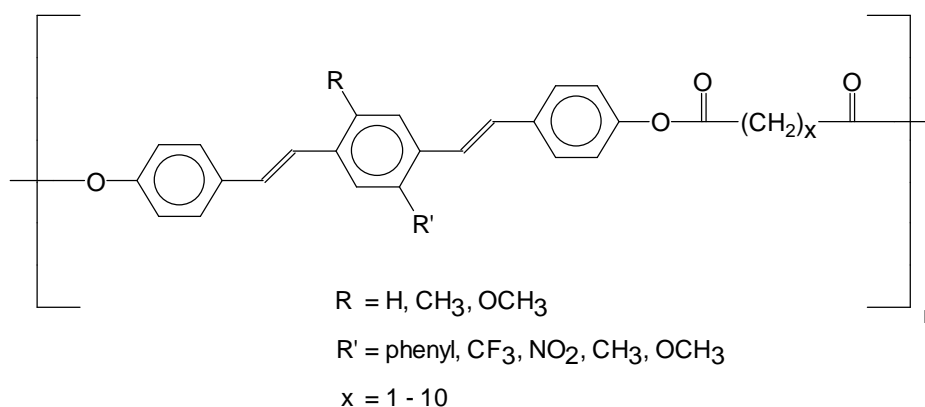


Dielektrizitätskonstante ( $\epsilon$ )	3.3 (50% rel. Luftf., bis 100 Hz)
Dielektrischer Verlustfaktor ( $\tan\delta$ )	$2 \times 10^{-3}$ (bei 1 kHz)

Härte (Bleistift)	3B
T <sub>g</sub>	305°C < T <sub>g</sub> < 350°C
thermische Stabilität	langzeitstabil bei 300°C
Brechungsindex (632.8nm)	1.72

### 3.1.2 Kalamitische Hauptkettenpolymere

Eine Substanzklasse, die in diesem Teil der Arbeit untersucht wurde, waren alternierende Block-CP (araliphatische Polyester), welche abwechselnd aus mesogenen,  $\pi$ -konjugierten Emittereinheiten und Oligomethylenblöcken als flexible Spacer bestanden (Abb. 3.2). Sie wurde von Oberski [4] mittels Polykondensation von funktionalisierten Oligomeren definierter Arylvinyleneinheiten mit aliphatischen Dicarbonsäuredichloriden hergestellt.



**Abb. 3.2** Chemische Struktur der flüssigkristallinen Diblockcopolymere (zur Nomenklatur s. Tab. 3.2).

Dabei war das Ziel, Eigenschaften wie gute Verarbeitbarkeit und Flüssigkristallinität mit der Verdünnung von Emittierzentren zur Erhöhung der QA zu vereinen. Eine Variation der Substituenten am 1,4-Di-(p-hydroxystyryl)-benzol ermöglicht es, das Emissionsspektrum der Substanzen zu beeinflussen, während eine Variation der Länge der Spacerkette zu Änderungen in den mechanischen, thermischen und flüssigkristallinen Eigenschaften führt, ohne die Emission wesentlich zu beeinflussen.

Aus dieser Klasse wurden einige Substanzen zur Untersuchung ausgewählt, wobei im Vorfeld Kriterien wie Löslichkeit, Lage des Emissionsmaximums der Fluoreszenz, Flüssigkristallinität, Mesophasenlage und Temperaturstabilität berücksichtigt wurden.

**Tab. 3.2** Definition der untersuchten Diblockcopolymere.

Substanzbezeichnung	R	R'	x
PE_10	H	phenyl	10
PE_8	H	phenyl	8
PE_7	H	phenyl	7
PE_5	H	phenyl	5

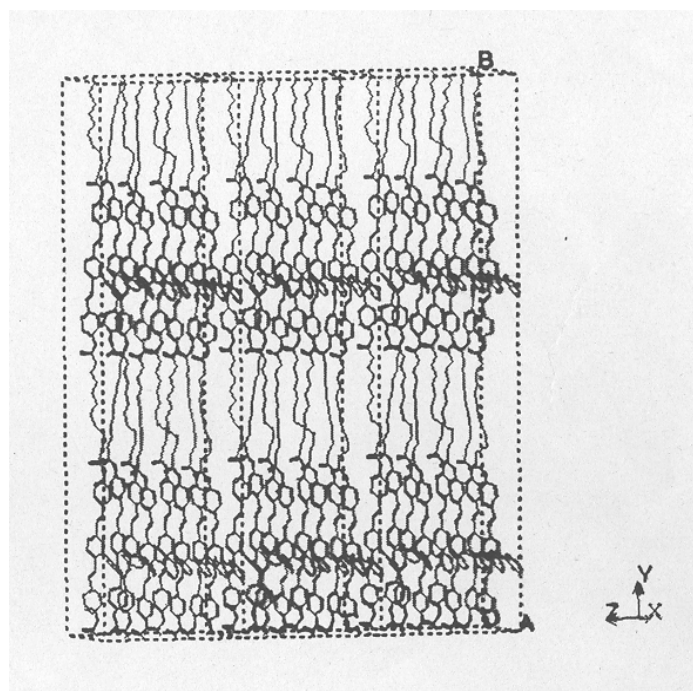


PE_NO <sub>2</sub>	H	NO <sub>2</sub>	8
--------------------	---	-----------------	---

Die in dieser Arbeit untersuchten Polyester (Tab. 3.2) besitzen alle eine gute Löslichkeit in Chloroform bzw. TCE sowie exzellente Filmbildungseigenschaften. Sie sind langzeitstabil und zeigen einen thermisch induzierten Abbau (TGA) oberhalb von 400°C [5].

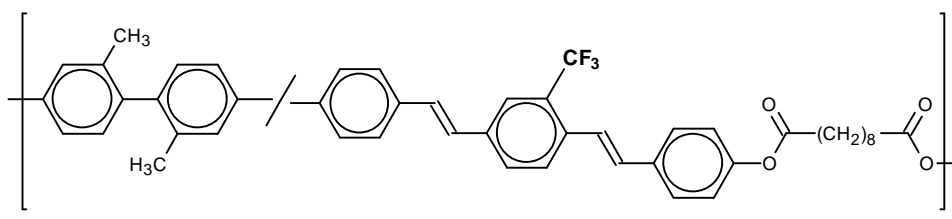
Alle Polyester zeigen in der DSC eine Glasstufe. Sowohl die phenylsubstituierten PE<sub>10,8,7,5</sub> als auch der Polyester mit NO<sub>2</sub>-Substituent sind thermotrop flüssigkristallin [5].

Flachkammeraufnahmen und SAXS-Messungen [6] ergaben für die Struktur der Polyester im LC-Zustand eine smektische A-Phase, wobei die mesogenen Untereinheiten sich in Schichten anordnen, wie aus dem Modell in Abb. 3.3 ersichtlich ist.



**Abb. 3.3** Strukturmodell des PE<sub>10</sub> ( $T_g=77^\circ\text{C}$ ,  $T_i=179^\circ\text{C}$ ). Smektische A-Phase; der Schichtabstand beträgt 31,5Å.

Die zweite untersuchte Substanzklasse ist abgeleitet aus einer Variante des PE<sub>8</sub> mit CF<sub>3</sub>-Substituent anstelle des Phenylringes und wurde mittels Copolymerisation mit einer verdrillten Biphenylen-Einheit so modifiziert, daß die Bildung der smektischen Phase gestört wird und sich so die weniger geordnete nematische Mesophase ausbilden sollte [7]. Hierbei war zu erwarten, daß eine Orientierung leichter möglich sein würde als im smektischen Fall. Verwendet wurden die Monomere 1,4-(Bishydroxystyryl)-2-Trifluoromethylbenzol und 2,2'-Dimethyl-4,4'-dihydroxybiphenyl (s. Abb. 3.4).



**Abb. 3.4** Chemische Struktur der flüssigkristallinen Triblockcopolymeren (zur Nomenklatur s. Tab. 3.3).

Die Distyrylbenzol–Einheiten mit Trifluoromethylsubstituent haben eine sehr gute thermische Stabilität, und die Löslichkeit wird durch die Biphenyl–Einheit weiter verbessert.

Drei verschiedene Copolymere mit unterschiedlichen Verhältnissen der beiden Monomeranteile wurden hergestellt, um festzustellen, welchen Einfluß dies auf die Art und den Temperaturbereich der Mesophase hat (s. Tab. 3.3).

**Tab. 3.3** Definition der untersuchten Triblockcopolymere.

Substanzbezeichnung	Distyrylbenzol–Einheit	Biphenyl–Einheit
CP_10/0	100%	0%
CP_9/1	90%	10%
CP_7/3	70%	30%
CP_5/5	50%	50%

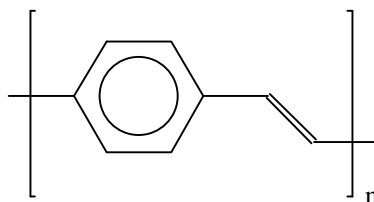
Diese zwei Systemklassen wurden im Rahmen dieser Arbeit im Hinblick auf ihre Orientierbarkeit für Anwendungen in LEDs untersucht.

### 3.1.3 PPV

PPV (Poly(p-phenylenvinyl)), s. Abb. 3.5) hat durch seine besonderen elektronischen und optischen Eigenschaften in den letzten Jahren stark an Bedeutung gewonnen, vor allem beim Einsatz in PLEDs [8]. Aufgrund seiner Unlöslichkeit stellt sich die Verarbeitung jedoch als schwierig dar, weshalb man PPV meist mittels Precursor–Verfahren herstellt (z. B. [9]).

Ein vielversprechendes Precursor–Verfahren, das von Schäfer [10–11] zur Herstellung von PPV entwickelt wurde, verwendet die pyrolytische Darstellung von PPX (Poly(p-xylylen)) aus Paracyclophanen, wobei das PPX anschließend durch polymeranaloge Umsetzung thermisch in PPV konvertiert wird (PPX liegt dabei in dehydrohalogenierter Form vor).

Bei dieser Gasphasenpyrolyse (CVD) erhält man lösungsmittelfreie, sehr homogene Filme beliebig einstellbarer Dicke, die keinerlei Poren besitzen. Sie eignen sich daher recht gut für PLED–Anwendungen, insbesondere auch wegen der Tatsache, daß aufgrund der Unlöslichkeit von PPV sehr leicht Mehrschichtsysteme hergestellt werden können.



**Abb. 3.5** Chemische Struktur des PPV aus der Gasphase (CVD–PPV).

Die Untersuchungen an diesem CVD–PPV erfolgten an beschichteten Substraten oder freistehenden Filmen mit bekannter Filmdicke (Profilometermessungen).

### 3.1.4 Substrate

#### *Röntgenographische Untersuchungen*

Als Substrate für WAXS-Messungen wurden herkömmliche Mikroskop-Objektträger aus Glas verwendet, auf welche die Substanzen dann aufgeschmolzen oder über CVD aufgebracht wurden. Freistehende Filme von PPV wurden mehrfach gefaltet, gepreßt und anschließend auf einem solchen Träger befestigt.

#### *Absorptions- und Fluoreszenzmessungen*

Als für Absorptionsmessungen geeignete Substrate, die eine geringe Eigenabsorption vor allem im Wellenlängenbereich  $< 400\text{nm}$  besitzen, wurden Quarzplättchen gewählt. Sie hatten bei rechteckiger Form die Maße  $45\text{mm} \times 14\text{mm} \times 1\text{mm}$  und wurden auch für Fluoreszenzmessungen eingesetzt. Verkleinerte Substrate mußten aus apparativen Gründen bei Messungen der zeitaufgelösten Fluoreszenz benutzt werden.

#### *IR-Dichroismusmessungen*

Als geeignete Substrate für Messungen der Polymerkettenorientierung des gebürsteten PIs kamen die üblicherweise in der IR-Spektroskopie verwendeten (z. B. KBr-Pellets) nicht in Frage, da sie einerseits nicht zum Spin-Coating geeignet, andererseits mit dem Bürstaufbau nicht behandelbar waren. Darum wurde beschlossen, Si-Wafer als Substrate zu wählen, denn Si zeigt bekanntlich im IR keine nennenswerte Eigenabsorption. Die Wafersubstrate wurden ebenfalls auf die oben angegebene Größe zurechtgeschnitten und hatten eine Stärke von  $0.3\text{mm}$ .

#### *Elektrolumineszenzmessungen*

Für EL-Messungen — also den Diodenbau — wurden Substrate verwendet, die aus mit Indium-Zinn-Oxid beschichteten Glaträgern bestanden und auch in der LCD-Technik verwendet werden. Dies waren quadratische Platten der Größe  $14'' \times 14''$  und der Dicke  $0.70\text{mm}$  (Bezeichnung: BALTRACON Z10, Balzers/Liechtenstein), die jeweils auf die Endsubstratgröße von  $25\text{mm} \times 30\text{mm}$  zugeschnitten wurden. Die Dicke der ITO-Schicht ist spezifiziert zu  $25\text{nm}$  (s. a. Reflektometriemessungen in Kap. 5), der Flächenwiderstand der Originalplatten beträgt  $500\Omega/\square^1$  und die optische Transmission für die Wellenlänge  $\lambda = 550\text{nm}$  liegt bei  $\geq 85\%$ . Die ITO-Schicht ist vom Typ "vollständig oxidiert".

---

<sup>1</sup> Die Einheit  $\Omega/\square$  bedeutet den sogenannten Flächenwiderstand der ITO-Schicht, d. i. der Widerstand einer quadratischen Fläche, der zwischen zwei gegenüberliegenden Seiten gemessen wird [12].

## **3.2 Experimentelles**

### **3.2.1 Probenpräparation**

#### **3.2.1.1 Reinigung**

Die Reinigungsprozedur für die Substrate (ITO, Quarz, Si-Wafer) bestand aus mehreren Schritten und diente dazu einerseits organische/anorganische Adsorbate und andererseits unerwünschte Staubpartikel so weit wie möglich zu entfernen. Dadurch erreicht man, daß systematische Fehler durch Vorhandensein undefinierter Substanzreste vermindert und Kurzschlüsse sowie unerwünschte Stromkanäle in den Dioden reduziert werden.

Das Reinigen der Substrate erfolgte zunächst durch eine 30minütige Ultraschallbehandlung in Spülmittel bei einer Temperatur von 85°C. Die aus dem Ultraschallbad entnommenen Substrate wurden dann mit Aqua bidest. von Spülmittelresten befreit. Daran schloß sich ein Waschvorgang in Aceton (HPLC-grade) und daraufhin in Methanol (HPLC-grade) an. Mit optischem Linsenpapier wurden evtl. auftretende Verdunstungsränder entfernt. Papierreste wurden im N<sub>2</sub>-Strom abgeblasen.

Um die Sedimentation von Staubpartikeln zu reduzieren, wurde unter einer Laminar-flow-box gearbeitet. Nach Fixieren des Substrates auf dem Spin-Coater-Teller wurde dieses kurzzeitig mit hoher Drehzahl rotieren gelassen, um Staubreste abzuschleudern.

#### **3.2.1.2 Spin-Coating**

Die Herstellung der diversen Filme erfolgte mit der Methode des Spin-Coatings. Dieses Verfahren wird standardmäßig seit langem in der Mikroelektronik zur Herstellung von Photoresistschichten, Passivierungsschichten u.a. angewendet.

Dabei wird zunächst eine recht dicke Flüssigkeitsschicht auf das Substrat aufgetragen (evtl. unter geringer Rotation, wenige 100rpm) und dieses dann in (starke, 1000–5000rpm) Rotation versetzt, wobei die Lösung radial nach außen geschleudert wird. Während die Flüssigkeitsschicht dünner wird, führt der Effekt der Verdampfung des Lösungsmittels zu einem Ansteigen der Viskosität der Substanz und schließlich zur Bildung eines festen Filmes. Man kann den Prozeß in vier Stufen unterteilen [13]:

- 1) Aufbringen der Lösung,
- 2) Aufschleudern (spin-up),
- 3) Abschleudern (spin-off),
- 4) Verdampfen des Lösungsmittels.

Entscheidend ist nun, daß die Stufen 1) und 2) kaum Einfluß haben auf die Trockenfilmdicke, hingegen jedoch die Stufe 3) sehr stark abhängt von der Viskosität der Lösung (die sich natürlich während des Prozesses ständig ändert), der Rotationsgeschwindigkeit und von der Verdampfungsgeschwindigkeit. Es kommt dabei vor der vollständigen Verdampfung des Lösungsmittels zur Bildung einer dünnen "Haut" aus dem Polymer an der Filmoberfläche, unterhalb derer noch Lösung vorhanden ist. Das Lösungsmittel hieraus dampft während des Stadiums 4) schließlich durch Diffusion durch die Polymerhaut ab und hinterläßt den trockenen Film.

Die Vorteile dieses Verfahrens sind die sehr gute Dickenhomogenität der entstandenen Filme, ihre geringe Rauigkeit<sup>1</sup>, die große erzeugbare Variabilität in der Schichtdickengrößenordnung sowie der überdeckbare Flächenbereich.

Ein Nachteil ist der empirische Aspekt bei der Herstellung von gewünschten Schichtdicken, da oft erst eine Reihe von Vorversuchen zur Parametereinstellung durchgeführt werden müssen, um die entsprechenden Werte zu erhalten.

Einer theoretischen Behandlung des allgemeinen Problems von Flüssigkeiten auf einer rotierenden Scheibe unter Berücksichtigung des Verdampfens des Lösungsmittels haben sich [14] und [15] gewidmet. Resummieren kann man hieraus, daß jedes Polymer/Lösungs-System sich unterschiedlich verhalten wird bei gegebenen Prozeßparametern. Das Einsetzen der Verfestigung an der Oberfläche, deren Dichte und Porosität, die Viskosität der darunterbefindlichen Lösung und die Diffusionskonstante des Lösungsmittels hängen alle stark ab von dem betrachteten Gesamtsystem inklusive Geräteparametern und Umgebungsatmosphäre.

Verwendet wurde ein Spin-Coater der Firma CONVAC mit selbstgebauter Dosiereinheit. Die gefilterte Polymerlösung (Mikroporenfilter der Größe 2.5µm) wurde immer zuerst auf das Substrat aufgebracht, so daß sich eine Lösungs-Schichtdicke von mindestens 1–2mm ergab und das Substrat vollständig bedeckt war (etwa 0.2ml Lösung bei Standardsubstratgröße). Hierbei wurde von der Tatsache Gebrauch gemacht, daß die Dicke des trockenen Filmes nahezu unabhängig ist von dem anfangs aufgetragenen Lösungsvolumen [16], wenn die Anfangsmenge nicht zu gering ist. Die Rotationsdauer war immer so gewählt worden, daß die Filme sichtbar trocken waren. Dies betrug (z. B. für Chloroform) etwa 6–10s. Zur Erzeugung verschiedener Schichtdicken stellte es sich als sinnvoll heraus, nicht über den Parameter der Rotationsgeschwindigkeit zu gehen, da dieses Verfahren bei niedrigen Umdrehungszahlen zu sehr inhomogenen Filmen führte und zusätzlich die Abhängigkeit der Schichtdicke von der Rotationsgeschwindigkeit bei hohen Umdrehungszahlen sich als zu schwach erwiesen hat, um die Schichten signifikant verschieden dick zu machen. Stattdessen geschah die Einstellung der Schichtdicken dadurch, daß die Spincoatparameter festgehalten wurden, die Konzentration der Polymerlösungen jedoch variiert wurde. Hierdurch ließen sich leicht Schichtdicken im Bereich 10nm–15µm erzeugen (s. a. Abb. 3.11 und 3.12 in Kap. 3.3.1).

Als Lösungsmittel fungierte vor allem Chloroform, in einigen Fällen wurde TCE verwendet, wenn das Polymer in ersterem nicht löslich war. Die Konzentrationen bewegten sich je nach gewünschter Schichtdicke und Löslichkeit des Polymers im Bereich von 0.05% (w) bis etwa 3.6% (w) (im Falle des PIs).

### 3.2.1.3 Orientierungsverfahren

Die Erzeugung von orientierten LCP-Schichten erfolgte mittels gebürsteter PI-Filme. Das Verfahren des Reibens oder Bürstens von Polymerschichten ist ebenfalls ein recht empirisches,

---

<sup>1</sup> Profilometermessungen liefern Werte für die Rauigkeit von etwa 3–5nm bei Schichtdicken von 100nm; röntgenreflektometrisch ergeben sich ähnliche Werte (s. Kap. 5).

führt jedoch zu guten Resultaten (s. a. Kap. 3.3.2.2).

Der pulverförmige Polyimid-Precursor (ZLI 2650/1, Abb. 3.1a) wurde in dem zugehörigen Lösungsmittel (ZLI 2650/2), dessen Hauptanteil Cyclopentanon ist, in einer Konzentration von 3.6% (w) gelöst und mittels Spincoating auf die (gereinigten) jeweiligen Substrate (ITO auf Glas, Quarz, Si-Wafer) aufgebracht.

Mit Wasser oder Wasserdampf kontaminierte Substrate führten zu schlechten Filmqualitäten mangels guter Adhäsion, Verunreinigungen bewirkten ein Reißen der Filme. Der nächste Schritt bestand aus einer etwa 15 minütigen thermischen Vorbehandlung der entstandenen Schicht im Ofen bei ca. 65°C und diente dem Entfernen des Lösungsmittels. Daran schloß sich dann die Phase der chemischen Konversion des Precursors bei 270°C (60min) zum Polyimid an (Imidisierung). Hierbei zeigte sich, daß der Film schrumpfte.

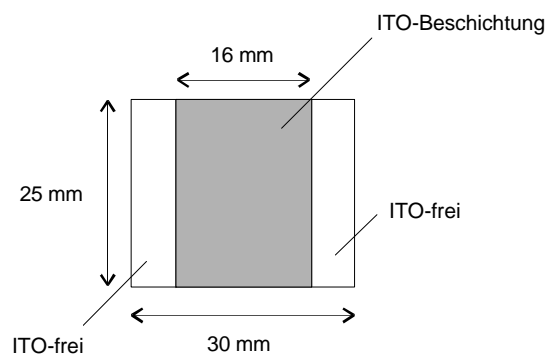
Nach dem Abkühlen wurde der Film einer Bürstbehandlung unterworfen. Dazu wurde eine eigens hergestellte [17] Bürstapparatur verwendet. Sie besteht aus einer horizontal gelagerten, in der Höhe verstellbaren, drehbaren Walze, in die unter 180° gegeneinander versetzt zwei handelsübliche Carbonfaserbürsten eingebaut sind. Auf einem verschiebbaren Schlitten unterhalb der Walze befinden sich die zu behandelnden Substrate, die in dafür vorgesehene Ausfräsungen eingelassen sind. Die Walze wird mittels eines Elektromotors angetrieben, wobei die Substrate pro Umdrehung der Walze zweimal unidirektional parallel zu ihrer kurzen Seite gebürstet werden. Vor jedem Bürstvorgang wurden die Fasern in Chloroform gereinigt und anschließend im Luftstrahl getrocknet.

Da verschiedene Bürstgeschwindigkeiten nicht zu unterschiedlichen Orientierungsgraden führten, wurde eine mittlere Umdrehungszahl von ca. 50U/min zusammen mit einer Bürstdauer von 2min gewählt. Im Stickstoffstrom wurden anschließend eventuell dem Substrat anhaftende Carbonfasern entfernt.

Der nächste Schritt bestand im Aufschleudern des jeweiligen LCPs aus Lösung auf die so präparierte PI-Schicht und dem thermischen Nachbehandeln dieser LCP-Schicht im Vakuumofen. Die Auswahl von optimaler Temperdauer und Temperatur zur Induzierung einer Monodomäne einheitlicher maximaler Orientierung war Gegenstand der Untersuchungen. Zum Schluß des Verfahrens wurde die Probe wieder abgekühlt, so daß der aufgeprägte Orientierungszustand unterhalb von  $T_g$  eingefroren werden konnte.

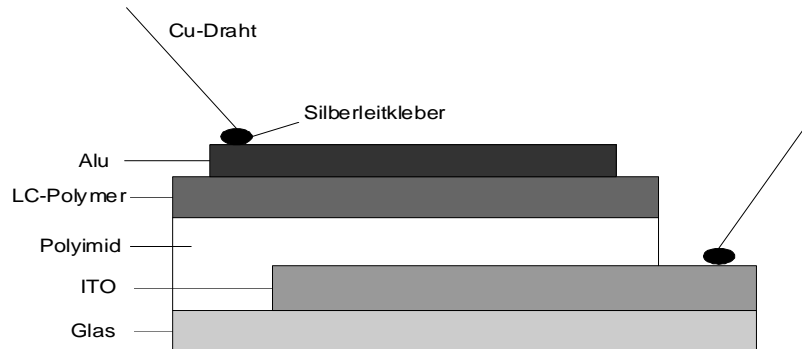
### 3.2.1.4 Diodenherstellung

Zur Präparation der Dioden wurden die zugeschnittenen ITO-Substrate in zwei Randbereichen ihrer Gesamtfläche von der ITO-Schicht befreit, so daß eine Geometrie entstand, wie sie in Abb.3.6 gezeigt ist.



**Abb. 3.6** Darstellung der geometrischen Verhältnisse des ätzbehandelten ITO-Substrates.

Dies geschah, indem der Mittelbereich zunächst mit Klebefolie abgedeckt wurde (Breite etwa 16mm) und anschließend die Randbereiche mit einer Mischung aus Aqua dest./HCl/Salpetersäure im Verhältnis 150:25:1 bei Raumtemperatur 60 Sekunden behandelt wurden (Herstellerangaben, Balzers). Hierdurch löste sich, wie durch Messungen der Leitfähigkeit überprüft wurde, die ITO-Schicht in den Randbereichen vollständig ab.



**Abb. 3.7** Schematischer Querschnitt durch eine Diode.

Dieser Weg führt zu einem Diodenaufbau, wie er in Abb. 3.7 im Querschnitt gezeigt ist und hat gegenüber einem Aufbau in sukzessiver Vollbeschichtung den Vorteil, daß es bei einer Kontaktierung mittels Ag-Leitkleber oder Leit-C<sup>®</sup> nicht zur Anlösung oder Abätzung der Subschicht und damit zu Kurzschlüssen kommen kann.

Nach dieser Vorbehandlung der Substrate und der anschließenden Reinigung (s. 3.2.1.1) wurden die jeweiligen Schichten wie in 3.2.1.2 und 3.2.1.3 beschrieben aufgebracht und behandelt. Abschließend erfolgte das Aufdampfen der Al-Kontaktfinger, indem eine entsprechend konstruierte Maske über die Proben gelegt wurde und unter Hochvakuum ( $<10^{-5}$  bar) über Schiffchen das hochreine Al (Verunreinigungen  $< 0.001\%$ , Goodfellow) verdampft wurde. Ein Schwingquarz kontrollierte die Schichtdicke, die auf 100nm eingeregelt wurde.

Die Herstellung des elektrischen Kontaktes mit Cu-Drähten zum ITO-beschichteten Bereich und zu den Al-Fingern erfolgte mittels eines Kohlenstoff-Leitklebers (Suspension von Graphit in Xylol, Leit-C<sup>®</sup>, Neubauer Chemikalien), oder mittels eines Silberleitklebers (E-Solder 3021, EPOXY-Produkte). Ersterer wurde aufgrund seiner besseren Temperaturstabilität für Tieftemperaturmessungen, letzterer für Messungen bei Raumtemperaturen benutzt.

Eine typisches Substrat hatte insgesamt 7 Kontaktfinger und bestand aus ebensovielen Einzeldioden. Die aktive Fläche eines Kontaktfingers beträgt 2mm×7mm und hat mit ihrer geringen Größe den Vorteil, daß bei einer bestimmten Flächendichte an Verunreinigungen, die zu Durchbrüchen und somit zu Fehlverhalten der Dioden führen, die Wahrscheinlichkeit, daß alle Dioden Fehlverhalten zeigen, geringer ist als bei einer vollständigen Überdeckung mit nur einer aktiven Fläche.

## 3.2.2 Meßmethoden

### *Mikroskopie*

Es wurden Polarisationsmikroskope der Firma Leitz, Modell Laborlux 12 POL S bzw. Modell ORTHOPLAN-Pol, mit Drehtischanordnung verwendet. Bei letzterem Modell war zusätzlich

zum Polarisator auch der Analysator drehbar, so daß die Bestimmung der Helizität (Kap. 4) mittels der Interferenzstreifenmethode möglich war.

#### *Oberflächenprofilanalyse*

Zur Oberflächenprofilvermessung und zur Bestimmung der Schichtdicken der Filme wurde ein Surface Profiler (DEKTAK<sup>3</sup>ST, Firma Veeco Instruments) eingesetzt. Die dabei verwendete Diamantnadel hatte einen Spitzenradius von 1 µm. Um Schichtdicken von aufgeschleuderten Filmen zu messen, wurden die Filme an verschiedenen, repräsentativen Stellen mittels eines gefederten Messingstiftes geritzt. Dabei konnte nach Überprüfung im Mikroskop unter gekreuzten Polarisatoren sichergestellt werden, daß keine Spannungsdoppelbrechung aufgetreten war, die Ritzung also nicht bis ins Glassubstrat hinein erfolgt war. Die eigentliche Profilmessung erfolgte dann über jede Einkerbungen hinweg jeweils zweimal. Vier Einkerbungen lieferten dann pro Probe einen Mittelwert der Schichtdicke aus acht Messungen. Je nach Härte der Probenfilme mußten verschiedene Auflagekräfte der Nadel gewählt werden (4mg–15mg).

#### *Kennlinien*

Zur Messung der Kennlinien wurde eine Source–Measure–Unit (SMU, Keithley 236) verwendet [18]. Die Spannung wird dabei als Pulstreppe mit Pulsbreiten von typischerweise 400 ms angelegt. Der Strom wird erst gegen Ende des Spannungspulses gemessen, um zu vermeiden, daß kapazitive Ströme mitgemessen werden. Um mögliche Aufheizeffekte zu minimieren, wurde nach jedem Spannungspuls eine Pause von einer Sekunde in die Meßsequenz eingebaut. Die Strommessung konnte über einen Bereich von  $10^{-12}$  bis  $10^{-3}$  A erfolgen.

#### *Röntgenbeugung:*

- Weitwinkelgoniometer

Die Streuexperimente wurden an einem Weitwinkelgoniometer (D5000, Siemens) mit einem Szintillationszähler als Detektor und einem strichfokussierten Primärstrahl durchgeführt. Vor dem Detektor befand sich ein Kristallmonochromator. Die hier und bei den Flachkammeraufnahmen verwendete Röntgenstrahlung war nickelgefilterte Cu–K<sub>α</sub>–Strahlung mit der Wellenlänge  $\lambda=1.54\text{\AA}$ . Die Messung und die Detektion verliefen computergesteuert. Während die Probe um den Winkel  $\phi$  gedreht wird, wird der Detektor um den Winkel  $2\phi$  mitgedreht (Bragg–Brentano–Anordnung).

- Flachkammer

Zur zweidimensionalen Registrierung der Intensitäten wurde eine Flachkammer (Laue–Kamera, Modell 802, Huber) in Transmissionsanordnung verwendet. Die Einzelkomponenten befinden sich auf einer Justierbank, der eingesetzte Kollimator hatte einen Durchmesser von 0.5mm.

#### *Absorption/Dichroismus*

Zur Bestimmung der Absorptionseigenschaften der verwendeten Substanzen wurde ein herkömmliches UV/VIS/NIR–Spektralphotometer (Lambda 9, Perkin Elmer) verwendet, welches zum Zwecke der Messung des Dichroismus der Proben sowohl im Referenz- als auch im Probenstrahlengang mit einem Depolarisator (vor der Probe) und einem verstellbaren Polarisator (hinter der Probe) bestückt wurde. Vor jeder Messung geschah ein Abgleich wegen der Polarisationsrichtungsabhängigkeit in der Detektion.

#### *Fluoreszenz*

Zur Untersuchung der Fluoreszenzspektren von Proben in Lösung oder als Film wurde ein Fluorospektrophotometer (RF–1502, Firma Shimadzu) verwendet. Um auch Polarisationsmessungen der Fluoreszenz durchführen zu können, mußte der Probenraum des



Gerätes erweitert werden. Es wurde daher im Rahmen dieser Arbeit ein schnell gegen das Küvettenhalterungs-Tableau austauschbares Zusatz-Tableau konstruiert, auf welchem sich außer einem verstellbaren Probenhalter auch ein verstellbarer Polarisator und diverse Umlenkeinheiten befanden. Letztere waren nötig wegen des beschränkten Platzes im Probenraum. Auch bei den polarisierten Fluoreszenzmessungen war ein Abgleich wegen der Polarisationsabhängigkeit der Detektion notwendig.

#### *IR-Dichroismus*

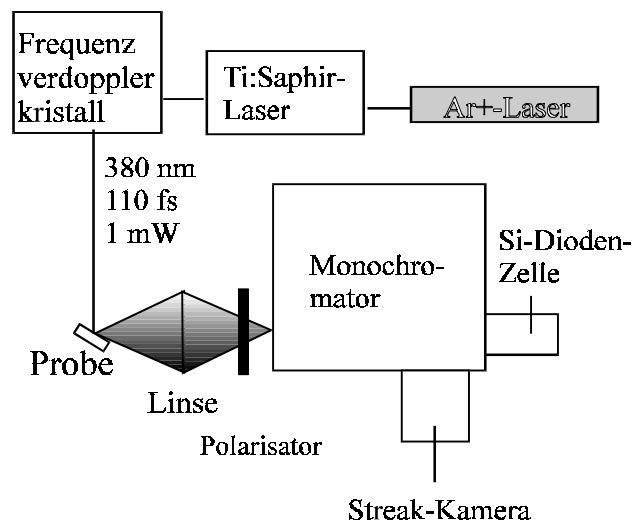
Zur Messung der Polymerkettenorientierung im gebürsteten PI wurde ein FT-IR-Spektrometer verwendet (1600 Series, Perkin Elmer). Auch hier wurde ein verstellbarer Polarisator ("wire grid"-Typ) benutzt und jedesmal auf Polarisationsabhängigkeit abgeglichen.

#### *Elektrolumineszenz*

Messungen der EL erfolgten im Probenraum des oben beschriebenen Fluoreszenzspektrometers unter Verwendung der Zusatzeinrichtung für Polarisationsmessungen. Der Probenraum hatte Zuleitungen für die Spannungsversorgung der Dioden. Strom und Spannung wurden mittels Digitalmultimeter während einer Messung kontrolliert und konstant gehalten.

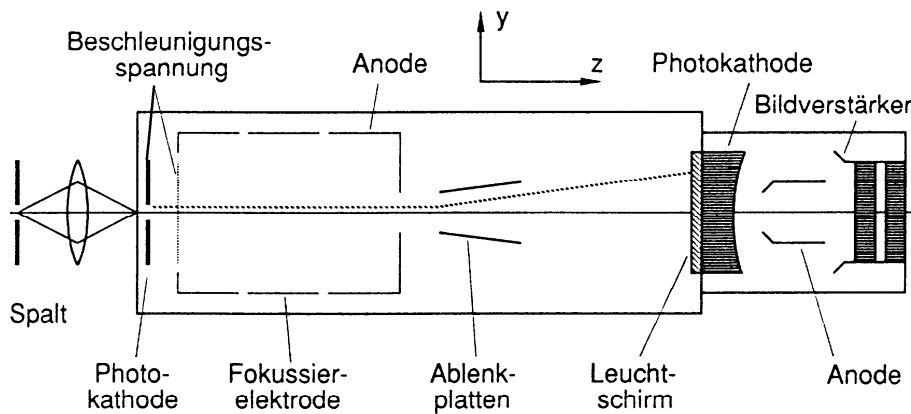
#### *Zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen*

Die zeitaufgelöste Messung der polarisierten Fluoreszenzstrahlung wurde mit dem in Abbildung 3.8 gezeigten Aufbau [19] untersucht. Dabei befand sich die Probe in einem He-Kryostaten und wurde bei  $T=13\text{K}$  vermessen. Zur Anregung wurde ein Titan-Saphir-Laser bei der Wellenlänge  $380\text{nm}$  und einer Pulslänge von  $110\text{fs}$  mit einer Leistung von  $1\text{mW}$  benutzt. Zur Variation der Anregungspolarisation wurden zwei Proben senkrecht zueinander in den Probenhalter eingebaut und die Polarisationsrichtung des zu detektierenden Lichtes wurde mit einem Polarisator eingestellt.



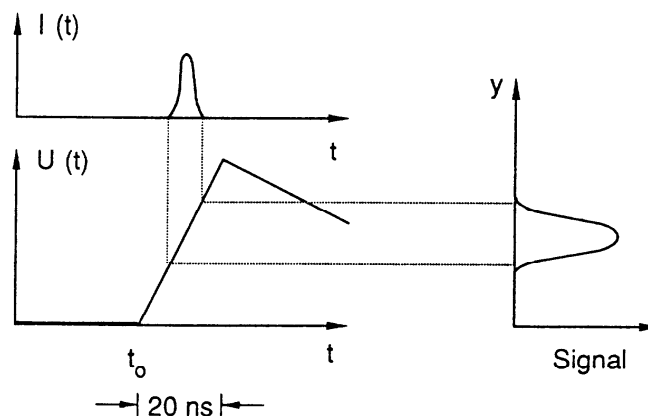
**Abb. 3.8** Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur zeitaufgelösten Messung der polarisierten Fluoreszenz.

Zur Messung der Relaxationsdynamik der Fluoreszenz wurde eine Streak-Kamera als Detektor benutzt. Die direkte elektronische Messung von derart kurzen Pulsen, wie sie hier auftreten, ist nicht möglich, da die Zeitauflösung von Photodiode und Oszilloskop nicht unter einigen  $100\text{ ps}$  liegt. Deshalb wird bei der hier beschriebenen Meßmethode zur Zeitauflösung auf die Längenskala ausgewichen.



**Abb. 3.9** Schematischer Aufbau einer Streak-Kamera [20].

Der zu untersuchende Lichtpuls mit einer Intensität  $I(t)$  wird auf eine Photokathode abgebildet und erzeugt dort einen Photoelektronenpuls, der proportional zur Lichtintensität ist (s. Abb. 3.9). Diese Elektronen werden durch ein ebenes Netz mit großer Beschleunigungsspannung abgezogen, in  $z$ -Richtung beschleunigt, in einem Ablenkkondensator in  $y$ -Richtung abgelenkt und treffen dann auf einen Leuchtschirm. Wird an die Kondensatorplatten eine Sägezahnspannung angelegt, so hängt der Auftreffpunkt ( $y_s(t)$ ) der Elektronen auf dem Schirm vom Zeitpunkt  $t$  ihres Eintretens in den Ablenkkondensator ab. Die räumliche Verteilung spiegelt daher die zeitliche Intensitätsverteilung des auffallenden Lichtpulses wider (vergl. Abb. 3.10).



**Abb. 3.10** Schematische Darstellung der zeitlichen und räumlichen Auflösung der Streakkamera.

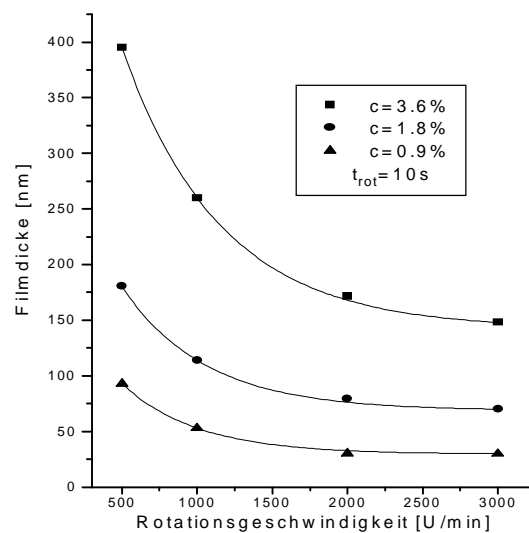
Die Zeitauflösung, die mit dem hier verwendeten Aufbau erreicht werden kann, liegt bei 20–30ps.

## 3.3 Ergebnisse und Diskussion

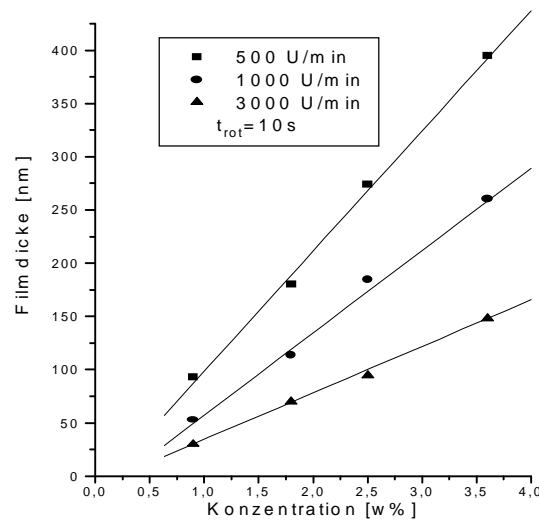
### 3.3.1 Polyimide

#### 3.3.1.1 Spin-Coating-Verhalten

Die Abhängigkeit der Schichtdicken der Filme von den Spin-Coating-Parametern wurde für die verschiedenen Substanzen untersucht und soll hier exemplarisch für das Polyimid dargestellt werden (Abb. 3.11, 3.12).



**Abb. 3.11** Darstellung der gemessenen Abhängigkeit der Filmdicke (nach Imidisierung) von der Umdrehungszahl des Spin-Coater-Tellers für verschiedene Lösungskonzentrationen.



**Abb. 3.12** Darstellung der gemessenen Abhängigkeit der Filmdicke (nach Imidisierung) von der Lösungskonzentration für verschiedene Umdrehungszahlen.

Ermittelt wurden die Schichtdicken der Filme, nachdem die aufgeschleuderten Schichten bei den unter 3.2.1.3 geschilderten Bedingungen imidisiert worden waren.

Die Abhängigkeit der Filmdicke von der Umdrehungsgeschwindigkeit des Drehtellers läßt sich mit einer e-Funktion fitten, die Abhängigkeit von der Konzentration verläuft nach einem linearen Zusammenhang. Ähnliche Resultate erhält man für die Lösungen anderer in der Arbeit verwendeter Polymerer.

Weil bei Rotationsgeschwindigkeiten  $<1500 \text{ U/min}$  die Homogenität der Filme jedoch nicht mehr gewährleistet war, wurde daher die Einstellung der gewünschten Schichtdicke nicht über die Variation der Rotationsgeschwindigkeit sondern über die Variation der Lösungskonzentration vollzogen.

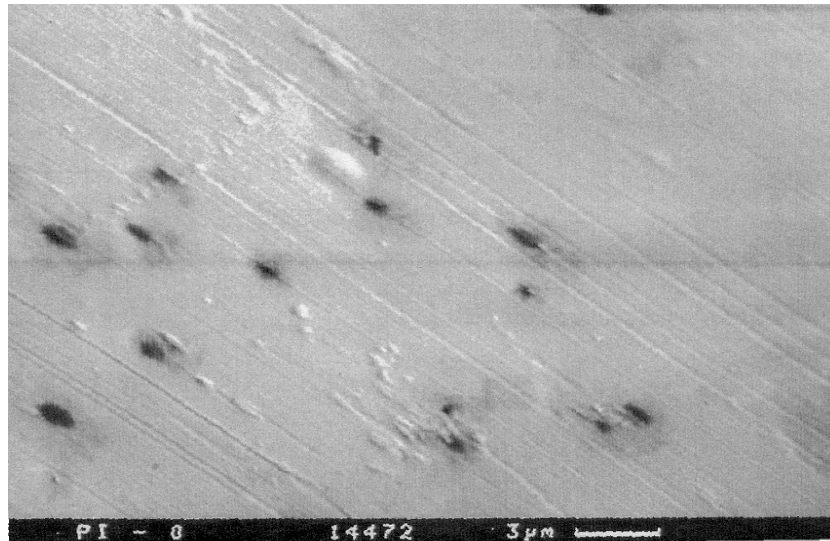
### 3.3.1.2 Oberflächenstruktur

Um Aussagen über die beim Bürstprozeß ablaufenden Prozesse machen zu können, wurden Untersuchungen zur Oberflächenstruktur gebürsteter PI-Schichten durchgeführt.

#### *Rasterelektronenmikroskopie/Polarisationsmikroskopie*

Mehrere mit Polyimid beschichtete Probengläser wurden vor und nach einer typischen Bürstbehandlung im Rasterelektronenmikroskop auf ihre Oberflächentopographie hin untersucht. An ungebürsteten Proben konnten bis auf Defekte und Staub keine Strukturen beobachtet werden. Abbildung 3.13 zeigt eine Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche einer geriebenen Polyimidschicht. Hieran läßt sich erkennen, daß durch die Reibungsbehandlung Mikroriefen geformt worden sind, die längs der Reibrichtung verlaufen. Der Abstand dieser Riefen variiert zwischen ca. 10nm und 1000nm auf der Oberfläche des Polymerfilms. Die Tiefe der Riefen wurde mit dem Dektak-Surface-Profiler bestimmt und liegt bei ca. 1nm bis 30nm. Die Filmdicke des hier gezeigten Filmes betrug 50nm. Insgesamt zeigen die REM-Aufnahmen (in der verfügbaren Auflösung im sub- $\mu\text{m}$ -Bereich) keinen Anhaltspunkt für eine Regularität der Riefen, wobei dies nach Kap. 1.3.2.2 jedoch auch nicht

unbedingt nötig ist für die Erzeugung einer guten Orientierung bei einem darauf aufgetragenen LC.

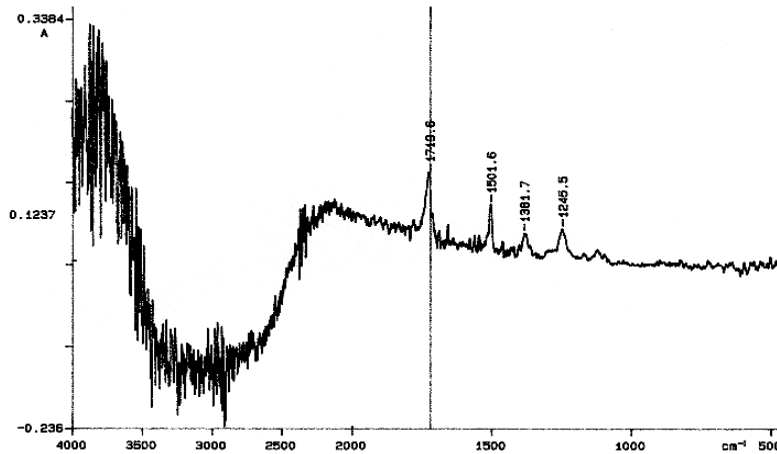


**Abb. 3.13** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche eines gebürsteten Polyimidfilmes.

Ergänzt werden diese Beobachtungen durch polarisationsmikroskopische Untersuchungen an gebürsteten und ungebürsteten Polyimidschichten. Ungebürstete Filme zeigen keinerlei Anisotropie. Bei gebürsteten Filmen zeigt sich auf dem Drehtisch des Mikroskops eine schwach sichtbare Aufhellungs-/Verdunklungssequenz  $\pm 90^\circ$  beim Drehen der Probe. Es liegt also eine durch den Bürstprozeß induzierte Anisotropie im Polyimid vor, die Polymerketten in den obersten Moleküllagen sind ausgerichtet und führen zur Doppelbrechung der Probe (vgl. a. Kap. 3.3.2.1). Der Grund für die Anisotropie ist zum einen die kristalline Orientierung der Ketten und zum anderen die nichtkristalline Richtungskorrelation der Ketten.

#### *IR-Spektroskopie*

Eine auf einen Si-Wafer aufgeschleuderte, imidierte und gebürstete PI-Schicht wurde IR-dichroitisch vermessen, um Aussagen über die durch das Bürsten entstandenen Effekte in der PI-Schicht machen zu können (Abb. 3.14).



**Abb. 3.14** FT-IR-Spektrum einer gebürsteten PI-Schicht auf einem Si-Wafer, aufgenommen mit der Durchlaßrichtung des Polarisator parallel zur Bürstrichtung.

Es zeigt sich, daß eine Differenz in der Absorption der Banden bei  $1245.5\text{cm}^{-1}$  und bei  $1719.6\text{cm}^{-1}$  vorhanden ist. Diese ist zwar gering (weshalb nur ein Spektrum dargestellt ist), aber eindeutig und reproduzierbar vorhanden.

Diese beiden Schwingungsbanden können mittels der bekannten PI-Strukturformel (Abb. 3.1) zum einen der C–O–C-Streckschwingung ( $1245.5\text{cm}^{-1}$ ) und zum anderen der C=O-Streckschwingung ( $1719.6\text{cm}^{-1}$ ) zugeordnet werden [21]. Erstere schwingt parallel zur Hauptkette, letztere senkrecht dazu.

Aus den Spektren ergeben sich für die Schwingungsbanden bei  $1245.5\text{cm}^{-1}$  und bei  $1719.6\text{cm}^{-1}$  für beide Polarisatorstellungen folgende Differenzwerte (p: parallel, s: senkrecht):

$$\begin{aligned} A_p^{1245} - A_s^{1245} &= -0.0048 \\ A_p^{1719} - A_s^{1719} &= +0.0027 \end{aligned}$$

Daraus folgt eindeutig, daß die PI-Ketten nach dem Bürstvorgang parallel zur Bürstrichtung (BR) liegen.

Insgesamt ergibt sich folgendes Bild:

Das PI ist — wie die REM-Aufnahmen gezeigt haben — durch den Bürstvorgang in seiner Oberflächentopographie verändert worden. Es liegt eine parallel zur Bürstrichtung verlaufende “Berg- und Tallandschaft” vor. Die Mikroriefen haben eine laterale Ausdehnung (“Wellenlänge”) von 10–1000nm, ihre Tiefe variiert zwischen 1nm und 30nm. Zusätzlich sind die Ketten des Polymeren längs der Bürstrichtung ausgerichtet, wobei der kleine Wert des IR-Dichroismus darauf hindeutet, daß diese Ausrichtung nur in einer sehr dünnen Oberflächenschicht mit wahrscheinlich schwächer werdender Richtungskorrelation zu tieferen Schichten hin vorhanden ist.

Mit diesen Ergebnissen läßt die Ursache der Orientierfähigkeit des PIs für die LCPs (s. Kap. 3.3.2) nicht eindeutig angeben. Es gibt in der Literatur verschiedene Erklärungsmodelle:

- Berreman [22] schlug das “elastic distortion model” auf der Basis der Frankschen Elastizitätstheorie [23] vor, bei dem die Oberflächenrauigkeit und Riefen zu einer Anisotropie in der Grenzschichtspannung führen (surface-shape-induced alignment). Der LC orientiert sich längs der Riefen, da die totale freie Energie in dieser Richtung ein

Minimum hat.

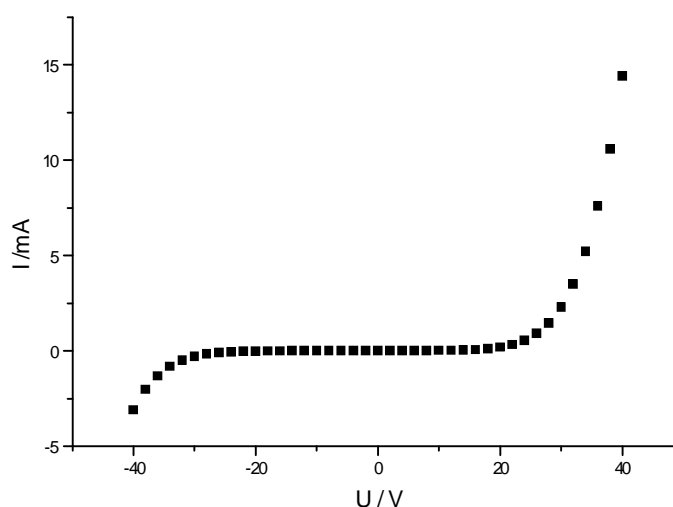
- Cheng et al. [24] zeigten, daß die Anwesenheit von Riefen weder notwendig noch hinreichend für die Induzierung einer homogenen Orientierung ist und klassifizierten die Erscheinung in chemische und topographische Effekte. Sie untersuchten lithographisch erzeugte Riefen in  $\text{SiO}_2$  (Breitenbereich von 1–10  $\mu\text{m}$ , Tiefenbereich 0.2–1  $\mu\text{m}$ ) und bewiesen, daß die Art des Aufbringens/Einbringens des LCs auf/in das Substrat/Zelle einen mindestens genauso großen Einfluß auf die Orientierung hat wie die energieelastischen Effekte. Daraufhin postulierten sie Grenzflächeneffekte (Grenzflächenenergie  $U$ ), basierend auf der bevorzugten Adsorption von LC-Molekülen aufgrund der anisotropen Wechselwirkung zwischen der LC-Polarisierbarkeit und Oberflächendipolen auf solchen hydrophilen Oxidoberflächen.
- Ishihara et al. [25] erweiterten das Bild von Cheng et al. auf Polymersubstrate und konnten zeigen, daß bei Polymeren die Orientierungseigenschaft primär von den ausgerichteten Polymerketten resultiert, indem sie ihre geriebenen Polymersubstrate zur Entkopplung der molekularen Wechselwirkung mit einer Pt/Pd-Schicht bedeckten, wobei die Riefen erhalten blieben, die Orientierung des LCs jedoch stark reduziert wurde. Die Ausrichtung der Ketten resultiert offenbar aus der Aufheizung des Polymeren durch Reibungskräfte, so daß dieses sich in seiner obersten Schicht oberhalb der Glasstemperatur befindet und dem gleichzeitig erfolgenden mechanischen verstrecken durch das Reiben [26].

Daher ist es sehr wahrscheinlich, daß beide Erscheinungen (Riefenbildung und Kettenorientierung) eine Rolle spielen werden. Trotzdem wird das Vorhandensein einer Kettenorientierung des PIs der wahrscheinlich wichtigere Faktor sein, denn je nach chemischer Struktur der LCPs ergeben sich unterschiedliche Orientierungsgrade (3.3.2), die nur daraus resultieren können, daß bei vorgegebener Kettenorientierung des PIs die chemische "Kompatibilität" beider Substanzen unterschiedlich ist.

### 3.3.1.3 Elektronisches Verhalten

#### *Kennlinien*

Um das PI hinsichtlich seiner elektronischen Eigenschaften zu untersuchen, wurde ein Diodensubstrat präpariert, welches nur aus einer (ca. 150nm dicken) PI-Schicht zwischen der ITO- und der Al-Elektrode bestand. Die Kennlinie des Systems ist in Abb. 3.15 dargestellt.



**Abb. 3.15** Kennlinie einer reinen PI-Diode.

Die Charakteristik der Kennlinie ist keineswegs diodenartig, es kommt also nicht zu einer einseitigen Sperrwirkung für den Strom. Der Verlauf der Kurve ist nahezu symmetrisch zum Ursprung und zeigt sowohl im positiven (+ an ITO) als auch im negativen Spannungsbereich ein typisches Einsatzverhalten. Bis zu ca. +20V bzw. ca. -25V geht der Strom durch die Anordnung nahezu linear mit der Spannung und steigt dann aber jeweils exponentiell an. Jeweils für sich betrachtet ist der Kurvenverlauf im ersten bzw. dritten Quadranten somit analog zu einem anorganischen pn-System. Hieraus läßt sich für diese organische "Diode" schlußfolgern, daß offenbar ein Transport von Ladungsträger im PI durchaus möglich ist, wobei aus der Quasisymmetrie aber nicht notwendigerweise geschlossen werden kann, daß eine Injektion beider Arten von Ladungsträgern in das PI in gleichem Maße erfolgt.

Durchaus denkbar ist z. B., daß aufgrund der chemischen Struktur des PIs Elektronen die Majoritätsladungsträger darstellen<sup>1</sup>, und daß bei Umpolung der Anordnung diese wegen der unterschiedlichen Injektionsbarrieren bei verschiedenen Feldstärkewerten zu einem nennenswerten Stromfluß führen. Dann wäre allerdings zu erwarten, daß das PI als elektronenleitende Subschicht auf der ITO-Elektrode in einer PLED eher kontraproduktiv wirken würde, also die Funktionsweise (Einsatzfeldstärke, Quantenausbeute) negativ beeinflussen könnte.

#### *Absorption/Emission*

Damit ausgeschlossen war, daß bei Dichroismusmessungen an den LCPen evtl. dichroitische Effekte des gebürsteten PIs mitgemessen wurden, wurden UV-Absorptionsspektren einer gebürsteten PI-Schicht mit Polarisatorstellungen parallel und senkrecht zur Bürstrichtung aufgenommen. Dies unterschieden sich nicht, ein Dichroismus war also nicht festzustellen. Daher reichte es aus, bei den eigentlichen Messungen mit LCP ein adäquat mit PI beschichtetes, ungebürstetes Quarzplättchen in den Referenzstrahlengang zu stellen.

Um festzustellen, ob auch das PI evtl. eine Fluoreszenz im optischen Bereich zeigt, wurde eine Probe mit einer Dicke von 650nm präpariert. Eine Anregung bei 290nm oder auch 380nm Emission führte zu keiner detektierbaren Emission im genannten Spektralbereich. Die Quanteneffizienz für Fluoreszenz läßt sich mit der am Probenort gemessenen Leistung und der Detektionsschwelle des Detektors abschätzen zu  $< 10^{-10}$  und ist damit bedeutungslos.

<sup>1</sup> Die elektronische Struktur des PIs könnte zu einer Stabilisierung von Radikalanionen in dem recht ausgedehnten aromatischen System führen (vgl. mit der Struktur des  $e^-$ -Leiters PBD).



### 3.3.2 Kalamitische Hauptkettenpolymere

#### 3.3.2.1 Phasenverhalten und Struktur

Bei der polarisationsmikroskopischen Untersuchung zeigten beide Substanzklassen in einem breiten Temperaturbereich doppelbrechende Eigenschaften mit für LCs typischen Texturen (s. Abb. 3.16) [27].



**Abb. 3.16** Polarisationsmikroskopische Aufnahme der Mesophasentextur von CP<sub>10/0</sub>.

Die hier vorliegenden Mesophasen konnten jedoch anhand ihrer Textur nicht eindeutig klassifiziert werden, so daß zusätzlich eine röntgenographische Charakterisierung nötig war. Flachkammeraufnahmen an makroskopisch orientierten Fasern, WAXS-Messungen und SAXS-Messungen [6, 27] lieferten dann die in Tab. 3.4 zusammengefaßten Eigenschaften.

**Tab. 3.4** Glasübergänge (DSC), Klärpunkte (DSC) und Phasentypen der untersuchten Substanzen.

Substanz	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_i/^\circ\text{C}$	Phasentyp
PE <sub>10</sub>	77	179	smektisch A
PE <sub>8</sub>	84	166	smektisch A
PE <sub>7</sub>	60	103	smektisch A
PE <sub>5</sub>	114	186	smektisch A
PE <sub>NO<sub>2</sub></sub>	60	162	smektisch A
CP <sub>10/0</sub>	66	175	smektisch A
CP <sub>9/1</sub>	63	240	smektisch A
CP <sub>7/3</sub>	48	160	smektisch A
CP <sub>5/5</sub>	23	115	nematisch

Die Substanzen sind bis auf CP\_5/5 alle ausnahmslos smektisch (A) mit breiten, über RT liegenden Mesophasen. Bei CP\_5/5 ist der Anteil der Biphenyleinheiten offenbar groß genug, um die Ausbildung einer smektischen Phase zu verhindern und zu einer nematischen zu führen. Entgegen den Erwartungen bildet sich eine nematische Phase also offenbar erst bei einem recht hohen Anteil an Biphenyleinheiten aus. Schließlich zeigt sich, daß die Art der Substituenten am zentralen Phenylring die Ausbildung der smektischen Phase genausowenig zu beeinflussen scheint wie die Spacerlänge.

### 3.3.2.2 Untersuchungen zur Orientierbarkeit

Um die LCPs zu orientieren, wurde mit jeder Substanz wie unter 3.2.1.3 beschrieben verfahren. Mittels verschiedener Methoden konnte dann jeder LCP-Film hinsichtlich seiner Orientierung qualitativ und quantitativ charakterisiert werden.

#### *Orthoskopie mit gekreuzten Polarisatoren*

Zur Untersuchung der optischen Eigenschaften der auf die PI-Schicht aufgetragenen und getemperten LCP-Proben wurden diese im Polarisationsmikroskop unter gekreuzten Polarisatoren betrachtet. Die Proben zeigten nicht die charakteristischen Texturen wie im Fall ohne PI, sondern waren nahezu einfarbig mit nur noch wenigen Defektstrukturen.

Bei Drehung der Proben auf dem Drehtisch wechselte die Intensität des Objektbildes periodisch. Während einer vollen Umdrehung dunkelte die Probe nach jeweils 90° vollständig ab, und in den dazwischenliegenden Stellungen hellte sie wieder maximal auf. Dabei stimmen die Lagen der Dunkelstellungen mit der Bürstrichtung (bzw. senkrecht dazu) überein.

Dieses Auftreten von vier um 90° versetzte Dunkelstellungen (Normallagen) und vier Stellungen der Maximalintensität (Diagonallagen) ist typisch für ein dichroitische, einachsige Objekt, dessen optische Achse in der Probenebene (senkrecht zum Strahlengang) liegt. Immer wenn die möglichen Schwingungsrichtungen im Objekt parallel zur Durchlaßrichtung von Polarisator und Analysator liegen, tritt eine Normallage auf.

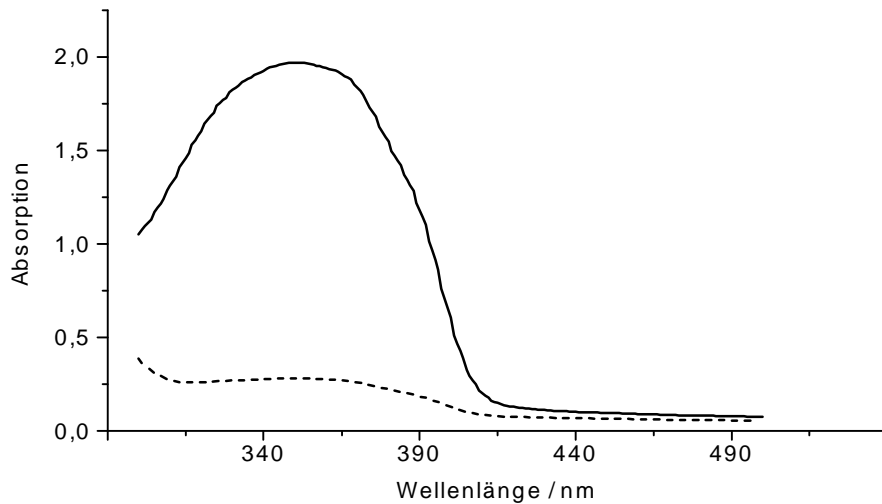
Damit ist gezeigt, daß es sich bei den derart präparierten LCPs um Filme mit folgenden Eigenschaften handelt:

1. Die LCPs sind einheitlich orientiert, so daß sie Monodomänen bilden.
2. Die Proben sind uniaxial.
3. Die optische Achse liegt in der Filmebene (parallel oder senkrecht zur Bürstrichtung).

#### *UV-Dichroismus*

Um quantitative Aussagen über den Grad der Orientierung machen zu können, wurden UV/VIS-Absorptionsspektren der Substanzen unter Verwendung eines Polarisators aufgenommen. Die Form der Spektren ist bei allen Substanzen aufgrund der identischen Chromophoreinheiten sehr ähnlich.

Dabei zeigte sich zunächst, daß generell alle Proben maximale Absorptionswerte bei einer Stellung des Polarisators parallel zur BR aufwiesen. Das ÜDM der Absorption ( $\lambda_{\text{max}} = 340\text{nm}$ ) liegt also offenbar exakt parallel zu dieser Vorzugsrichtung. Die Abb. 3.17 zeigt — stellvertretend für alle Substanzen — ein typisches Dichroismus-Spektrum, wie es für die Substanz PE\_10 erhalten wurde.

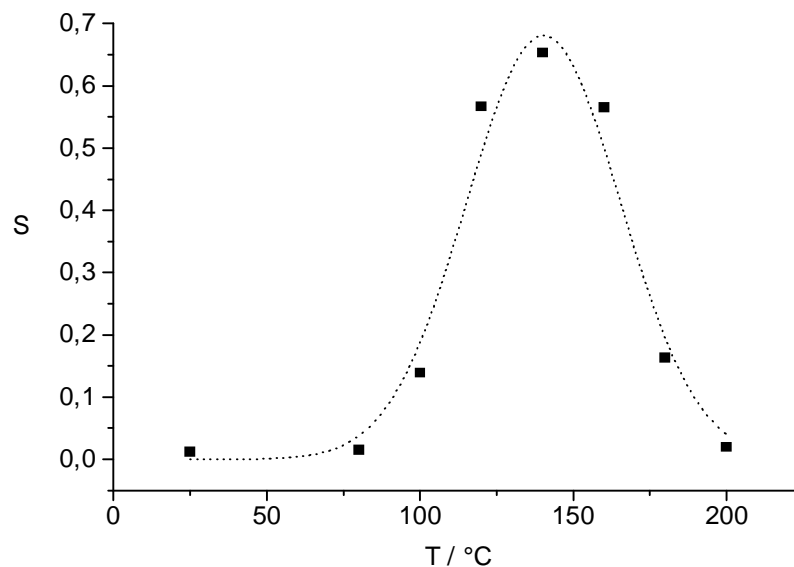


**Abb. 3.17** UV/VIS–Absorptionsspektrum von orientiertem PE<sub>10</sub> auf PI aufgenommen mit zwei verschiedenen Polarisatorstellungen relativ zur Bürstrichtung (obere Kurve: parallel, untere Kurve: senkrecht).

Aus diesen beiden Kurven läßt sich der Ordnungsparameter (s. 2.3 u. 2.4) zu  $S_{UV} = 0.67$  ermitteln. Dieser Wert ist von allen Substanzen der höchste und wurde nach der weiter unten beschriebenen Optimierung erreicht.

Untersucht wurden bei einer festen Probe jeweils auch verschiedene Probenorte, um die Homogenität der Orientierung einschätzen zu können. Dabei stellten sich lokale Abweichungen von maximal 10% heraus.

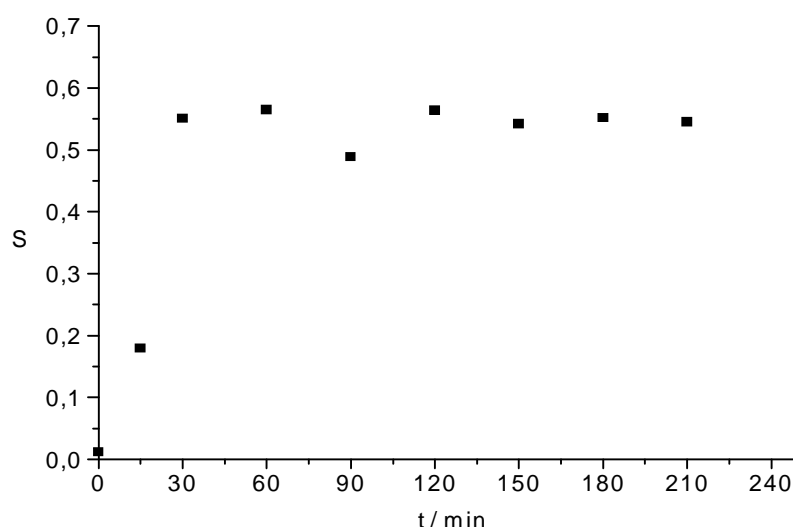
Zur Optimierung der Parameter beim Orientierungsprozeß wurden Temperdauer und -temperatur für jede Substanz bei gleicher Filmdicke einzeln variiert und anschließend der erreicht Orientierungsgrad ermittelt (zur optimalen Bürstbehandlung s. 3.2.1.3). Dabei ergab sich folgendes, einheitliches Bild (Abb. 3.18 und 3.19) [28].



**Abb. 3.18** Größe des Ordnungsparameters eines Filmes von PE<sub>10</sub> auf PI in Abhängigkeit von der Temperatur der Wärmebehandlung nach  $t = 60\text{min}$  (S stammt aus UV-Dichroismusmessungen).

Der Ordnungsgrad steigt vom Wert Null an, erreicht mit steigender Temperatur einen Maximalwert und fällt dann wieder bis auf Null ab (Abb. 3.18). Eine maximale Orientierung wird bei allen Substanzen bei einer Temperatur erreicht, die ca.  $25\text{--}35^\circ\text{C}$  unterhalb der Isotropisierungstemperatur liegt (im Falle des PE<sub>10</sub> liegt diese Temperatur bei  $T_{\text{opt}} = 145^\circ\text{C}$ ).

Eine optimale Temperdauer gibt es nur in dem Sinne, daß ab einer ebenfalls für alle Substanzen sehr ähnliche Zeitdauer, die bei ca.  $t_{\text{opt}} = 30\text{min}$  liegt, der maximale Ordnungsgrad erreicht wird (Abb. 3.19) und sich dann bei längerem Tempern nicht verbessert oder verschlechtert (Sättigungswert).

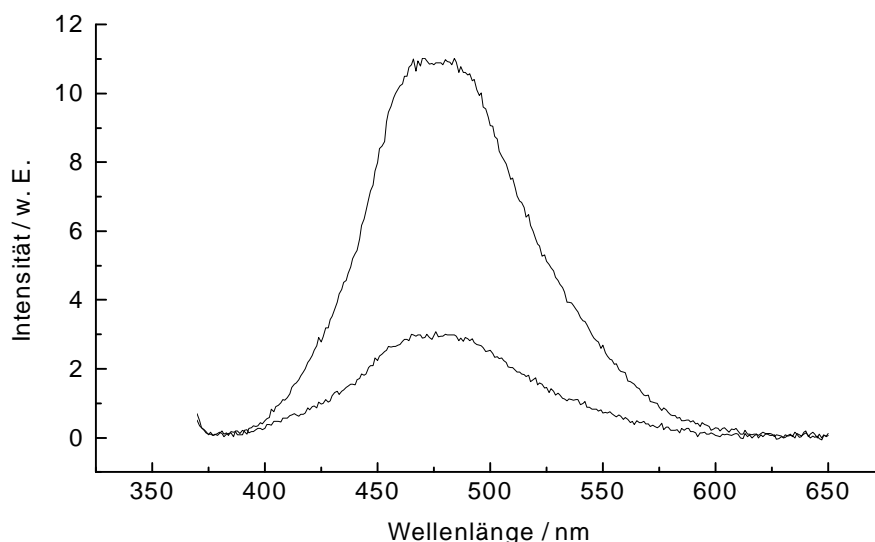


**Abb. 3.19** Größe des Ordnungsparameters eines Filmes von PE<sub>10</sub> auf PI in Abhängigkeit von der Temperdauer bei  $T = 160^\circ\text{C}$  (S stammt aus UV-Dichroismusmessungen).

Dieses Verhalten spiegelt zum einen den Einfluß der Beweglichkeit der Polymerkette (d. h. makroskopisch den Einfluß der Viskosität) und zum anderen den Einfluß der thermischen Fluktuationen der smektischen/nematischen Phasen wider. Die mit der Temperatur ansteigende Orientierung oberhalb von  $T_g$  könnte bestimmt sein durch den Effekt einer gesteigerten Beweglichkeit der Kette, wohingegen die Reduzierung der Orientierung bei höheren Temperaturen (nahe  $T_i$ ) durch thermische Fluktuationen, die die lokale Orientierung in den geordneten Domänen beeinflussen, bewirkt wird.

#### *Polarisierte Fluoreszenz*

Vergleichende quantitative Untersuchungen zur Größe des Ordnungsgrades können mittels der unpolarisierten Anregung der Fluoreszenz der Proben angestellt werden (vgl. Kap. 2.4). Auch hier erhält man je nach Polarisatorstellung verschiedene Intensitätswerte, wobei wieder maximale Intensität detektiert wird, wenn der Polarisator parallel zu BR liegt. Dies bedeutet, daß auch das ÜDM der Emission parallel zu BR liegt und somit mit dem ÜDM der Absorption in der Richtung übereinstimmt. Die Abb. 3.20 zeigt stellvertretend für alle Substanzen ein typisches polarisiertes Fluoreszenzspektrum der Probe CP<sub>7/3</sub>, welche den Wert  $S_{\text{PL}} = 0.47$  lieferte.



**Abb. 3.20** Fluoreszenzspektren von orientiertem CP\_7/3 auf PI bei paralleler (obere Kurve) bzw. senkrechter (untere Kurve) Stellung des Polarisators relativ zur Bürstrichtung.

Die Form der Fluoreszenzspektren ist ebenfalls bei allen Substanzen ausgesprochen ähnlich. Alle Substanzen zeigen ein insgesamt recht breites, nahezu unstrukturiertes Spektrum, dessen Schwerpunkt bei etwa 450–480nm liegt, was zu einer bläulich–grünen Emissionsfarbe führt. Im Vergleich zu dem bekannten Spektrum des phenylsubstituierten PPV ist das Spektrum der hier untersuchten Substanzen im Verlauf analog, in der Position jedoch hypsochrom verschoben. Dies liegt an der reduzierten effektiven Konjugationslänge im Vergleich zu der von PPPV.

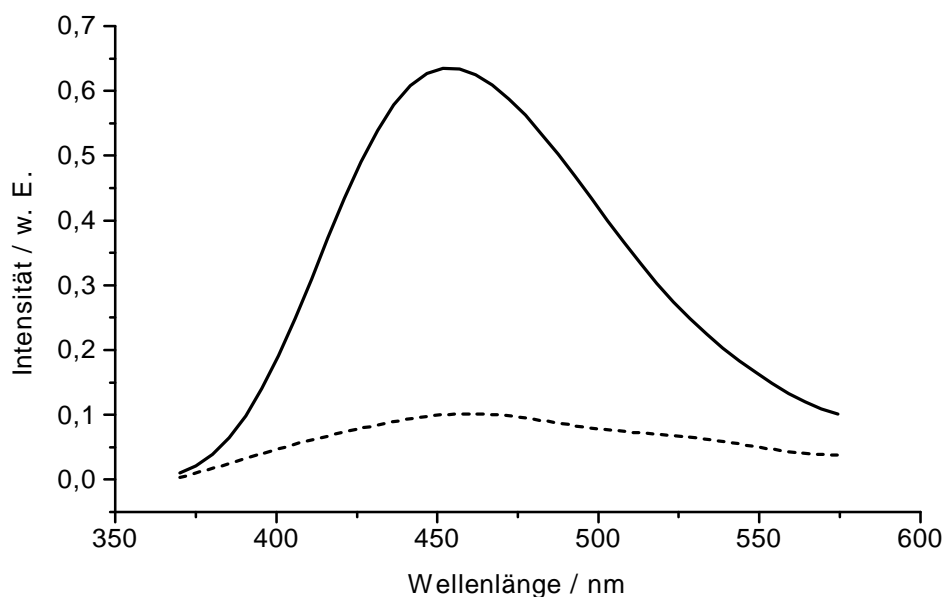
#### *Polarisierte Elektrolumineszenz*

Polarisierte Elektrolumineszenzmessungen waren nicht an allen Proben möglich, da die Substanzen unterschiedlich schnell bei Betrieb degenerierten<sup>2</sup>. Um dadurch möglicherweise verursachte systematische Fehlerquellen zu vermeiden, wurde bei den Proben, die sich als vermeßbar erwiesen hatten, dreimal hintereinander die Intensitätskurve registriert, und zwar in der Reihenfolge: 1) parallel, 2) senkrecht, 3) parallel zur BR. Die letzte Messung diente als Überprüfung der Konsistenz und mußte den Maximalwert der Intensität wie unter 1) liefern. Abweichungen von > 5% führten zu einem Verwerfen der Messung.

In Abb. 3.21 sind die beiden gemessenen EL–Spektren der Probe PE\_10 für die zwei genannten Polarisatorstellungen dargestellt.

---

<sup>2</sup> Oft kam es auch bei ein und derselben Substanz je nach Präparationsbedingungen zu gleichen Effekten.



**Abb. 3.21** Elektrolumineszenzspektren von orientiertem PE<sub>10</sub> auf PI bei paralleler (obere Kurve) bzw. senkrechter (untere Kurve) Stellung des Polarisators relativ zur Bürstrichtung (bei RT und einer Spannung von  $U = 23\text{V}$ ; Schichtdicke PI+PE<sub>10</sub>:  $d = 160\text{nm}$ ).

Ein erster Vergleich mit den PL-Spektren der jeweiligen Proben zeigt, daß die Kurvenverläufe sich sehr ähneln. Auch hier liegen die Emissionsmaxima aller Proben im Bereich zwischen 450nm und 480nm, die EL hat eine bläulich-grüne Farbe.

Die bedeutendste Eigenschaft der gezeigten Spektren ist jedoch — wie im PL-Fall — ihre Intensitätsdifferenz für beide Polarisatorstellungen. Dabei ist wiederum ein Maximalwert der Intensität bei Durchlaßrichtung parallel zur BR festzustellen. Im speziellen Fall der Probe PE<sub>10</sub> kann man aus dem Diagramm einen Ordnungsparameter von  $S_{\text{EL}} = 0.64$  extrahieren.

**Tab. 3.5** Vergleich der mittels verschiedener Methoden ermittelten Ordnungsparameter der LCP-Systeme auf PI.

Substanz	$S_{\text{UV}}$	$S_{\text{PL}}$	$S_{\text{EL}}$
PE <sub>10</sub>	0.67	0.62	0.64
PE <sub>8</sub>	0.21	0.17	—
PE <sub>7</sub>	0.48	0.39	—
PE <sub>5</sub>	0.30	0.35	—
PE <sub>NO<sub>2</sub></sub>	0.28	—	—
CP <sub>10/0</sub>	0.01	0.07	—
CP <sub>9/1</sub>	0.09	0.04	0.04
CP <sub>7/3</sub>	0.55	0.47	0.46
CP <sub>5/5</sub>	0.29	0.22	—

In Tabelle 3.5 sind alle aus den drei Messungen für die Substanzen verfügbaren Ergebnisse aufgelistet. Man kann nun die Werte der Ordnungsparameter für jede Probe und jede Messung miteinander vergleichen.

Zunächst erkennt man — bis auf geringe Abweichungen — eine Konsistenz in den Werten

aus verschiedenen Messungen (UV/PL/EL) für eine feste Probe. Der höchste Orientierungsgrad konnte beim LCP mit Phenylsubstituent und längstem Spacer erzielt werden (PE\_10). Der erzielte Orientierungsgrad ist bereits sehr hoch. Hier bewirkt offenbar der Einbau eines großen Spacers eine sehr gute Entkopplung der mesogenen Untereinheiten, so daß diese sich ungestört von der Hauptkette ausrichten lassen.

Der beim PE\_8 im Vergleich zum PE\_7 signifikant geringere Orientierungsgrad deutet im Zusammenhang mit dem für die kleine Spacerlänge des PE\_5 recht hohen Wert von S darauf hin, daß hier eine Art gerade/ungerade-Effekt der Orientierbarkeit vorliegen könnte. Daher wäre ein noch wesentlich höherer S-Wert für eine Komponente mit einer  $n = 11$  Spacerlänge oder auch schon für  $n = 9$  (wurde hier nicht untersucht) zu erwarten. Zu erklären ist ein solches Verhalten mit der Kettenarchitektur, die bei gerader Spaceranzahl zu nicht parallelen und bei ungerader Spaceranzahl zu parallelen Emittereinheiten führt, vorausgesetzt, die Methylgruppen haben eine all-trans-Konformation.

Die NO<sub>2</sub>-substituierte Variante (PE\_NO<sub>2</sub>) zeigte eine im Vergleich zur phenylsubstituierten Variante (PE\_8) gesteigerte Orientierbarkeit. Hingegen ist die CF<sub>3</sub>-Variante (CP\_10/0) nahezu nicht orientierbar. Hier spielen offenbar molekulare Wechselwirkungen mit der PI-Schicht, die von der chemischen Struktur beider Komponenten abhängen, eine wesentliche Rolle beim Orientierungseffekt (vgl. die N=O-Einheiten im PI).

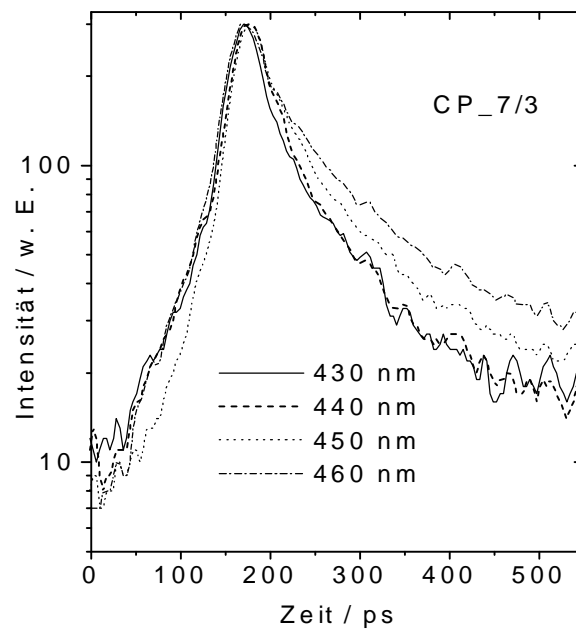
Der Einfluß der Biphenyleinheit in den CP\_x/y-Varianten scheint derart zu sein, daß mit steigendem Biphenylanteil zunächst die Orientierbarkeit verbessert wird, wobei die erreichten Werte höher liegen als beim Analogon PE\_8 gleicher Spacerlänge. Bei einem Anteil von 50% Biphenyleinheiten liegt der S-Wert jedoch bereits wieder beim Wert des PE\_8.

### 3.3.2.3 Relaxationsdynamik

Im folgenden werden die Untersuchungen zur zeitaufgelösten Fluoreszenz an den LCP-Proben beschrieben. Sie dienen dazu, herauszufinden, welche Art von Transportvorgängen von angeregten Zuständen im Material stattfindet.

Untersucht wurden jeweils zwei gleichartige, orientierte Proben, die der Präparation einer einzigen entstammten und im Nachhinein zweigeteilt worden waren. Sie wurden im Probenhalter nebeneinander so montiert, daß die BR parallel bzw. senkrecht zur Anregungspolarisationsrichtung des Lasers lag.

Zunächst wurden die Abhängigkeiten der Abfallzeiten von der Detektionswellenlänge bei fester Anregungspolarisation ermittelt. Sie lassen sich der Abb. 3.22 qualitativ sofort entnehmen.



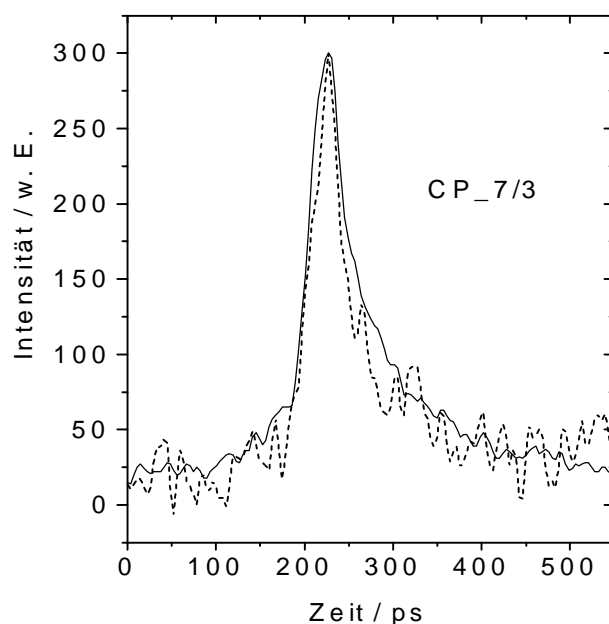
**Abb. 3.22** Zeitaufgelöste Fluoreszenzuntersuchungen an orientiertem CP\_7/3 auf PI bei  $T = 13\text{K}$ . Dargestellt sind die mit der Streak-Kamera bei  $\lambda = 430\text{nm}$ ,  $440\text{nm}$ ,  $450\text{nm}$  und  $460\text{nm}$  detektierten Intensitäten in Abhängigkeit von der Zeit.

Hier zeigt sich, daß die Relaxationszeiten ( $1/e$ -Zeiten) bei allen Wellenlängen (und bei allen Proben) unter  $100\text{ps}$  liegen. Damit liegen die Relaxationen innerhalb der für amorphe Polymere üblichen inhomogenen Verbreiterung.

Die Relaxationszeiten werden langsamer mit größer werdender Detektionswellenlänge, d. h. niederenergetische Zustände relaxieren langsamer als hochenergetische, was daran liegt, daß erstere weniger Relaxationsmöglichkeiten besitzen als letztere.

In Abb. 3.23 sind nun — exemplarisch für alle Proben — die beim CP\_7/3 mit der Streak-Kamera gemessenen zeitlichen Intensitätsverläufe für eine feste Wellenlänge direkt nach der Anregung für beide Polarisatorstellungen dargestellt.



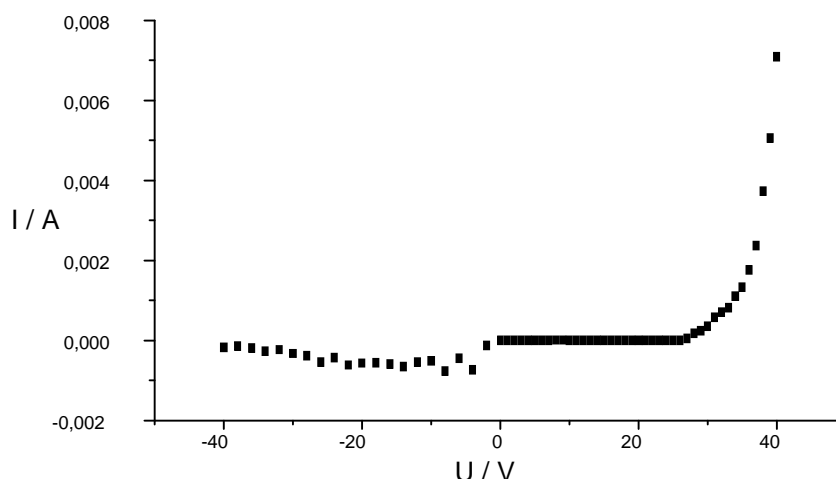


**Abb. 3.23** Zeitaufgelöste Fluoreszenzuntersuchungen an orientiertem CP\_7/3 auf PI bei  $T = 13\text{K}$ . Dargestellt ist der mit der Streak-Kamera bei  $\lambda = 430\text{nm}$  detektierte zeitliche Intensitätsverlauf direkt nach der Anregung für zwei Polarisatorstellungen (d. h. Anregung parallel (—) bzw. senkrecht (---) zur BR).

In bezug auf die unterschiedlichen Anregungspolarisationen läßt sich kein Unterschied im Kurvenverlauf bzw. in den Abfallzeiten feststellen. Dies bedeutet, das Relaxationsverhalten der LCPs ist unabhängig von der Art der Anregung (parallel oder senkrecht zur Molekülausrichtung). Wäre der dominierende Transportkanal der Anregungszustände ein Förstertransferprozeß, so müßten sich jedoch aufgrund des Dipol-Dipol-Matrixelementes im Kopplungsterm klare Unterschiede in den Relaxationszeiten auf tun, denn Anregungen verschiedener Polarisierung führten zu verschiedenen hohen Sprungwahrscheinlichkeiten. Aus der Tatsache, daß dies nicht der Fall ist, kann man folgern, daß der maßgebliche Transportprozeß mit hoher Wahrscheinlichkeit ein Hoppingprozeß ist. Denn dieser Prozeß ist ein inkohärenter, phononenassistierter Tunnelprozeß, bei dem keine Information zur Polarisationsrichtung übertragen wird. Deshalb kommt es nicht zu einem polarisationsselektiven Verhalten in der Relaxation.

### 3.3.2.4 Diodenverhalten

Das Strom-Spannungsverhalten der Zweischichtsysteme aus PI und LCP ist exemplarisch für die Substanz CP\_7/3 in Abb. 3.24 dargestellt.



**Abb. 3.24** Strom/Spannungs–Kennlinie einer Diode von orientiertem CP\_7/3 auf PI.

Das genannte System zeigt — bis auf geringe Abweichungen im Rückspannungsbereich — ein typisches Diodenverhalten: linearer Anstieg bis zur “Knie”-förmigen Einsatzspannung, dann exponentieller Verlauf im positiven und Sperrverhalten im negativen Bereich. Die ermittelten Einsatzfeldstärken liegen bei allen Substanzen in einem vergleichbaren Bereich um  $E_{\text{set-on}} \approx (2-5) \times 10^6 \text{ V/cm}$  und sind damit um etwa eine Zehnerpotenz größer als bei etablierten Zweischichtsystemen.

Unter Berücksichtigung des unter 3.3.1.3 diskutierten Verhaltens einer reinen PI-Einschichtdiode, könnte diese Tatsache zurückzuführen sein auf die eventuell als Elektronenleiter fungierende PI-Schicht. Diese liegt — technisch bedingt — nämlich dort, wo sich zur Optimierung der Injektions- und Transporteigenschaften eigentlich eine Lochleiterschicht befinden müßte.

### 3.3.3 PPV

Nach den bei den LCPs erhaltenen Resultaten zur Orientierung stellte sich die Frage, inwieweit PPV als einer der wichtigsten Vertreter von Emittern in PLEDs eine Orientierbarkeit zeigt. Dabei ist zu berücksichtigen, daß PPV aufgrund seiner starren Struktur zwar potentiell flüssigkristallin ist, jedoch wegen seiner Unlöslichkeit und Unschmelzbarkeit unterhalb der Zersetzungstemperatur die mesogene Phase nicht ausbilden kann.

#### 3.3.3.1 Untersuchungen zur Orientierbarkeit

Die Methode des mechanischen Verstreckens scheidet aufgrund der Brüchigkeit des PPVs von vornherein aus. Weil PPV als Gasphasen-PPV zur Verfügung stand [29], lag es nahe zu untersuchen, ob durch (quasi-) epitaktisches Wachstum von PPV auf einer Substratschicht aus gebürstetem PI eine Orientierung der PPV-Ketten erreicht werden kann. Da PPV auch bereits

als Orientierungsschicht — allerdings für niedermolekulare LCs — eingesetzt worden ist [30] und sich als nach dem Reibprozeß als glatter und homogener als geriebenes PI erwiesen hatte, wurde außerdem eine gebürstete PPV-Schicht als Epitaxiesubstrat untersucht.

Es wurden verschiedene Substrate mit gebürstetem PI bzw. CVD-PPV in Schichtdicken von 30nm, 100nm und 200nm vorbereitet, wobei die Bürstdauer zwischen 1min und 15min variiert wurde. Mit unterschiedlichen Aufdampfraten in der Pyrolyseapparatur, wurden diese Schichten dann mit PPX bedampft, wobei Schichtdicken von wiederum 30–200nm eingestellt wurden. Die anschließende Konvertierung zu PPV wurde bei Temperaturen von 150°C bis 300°C durchgeführt.

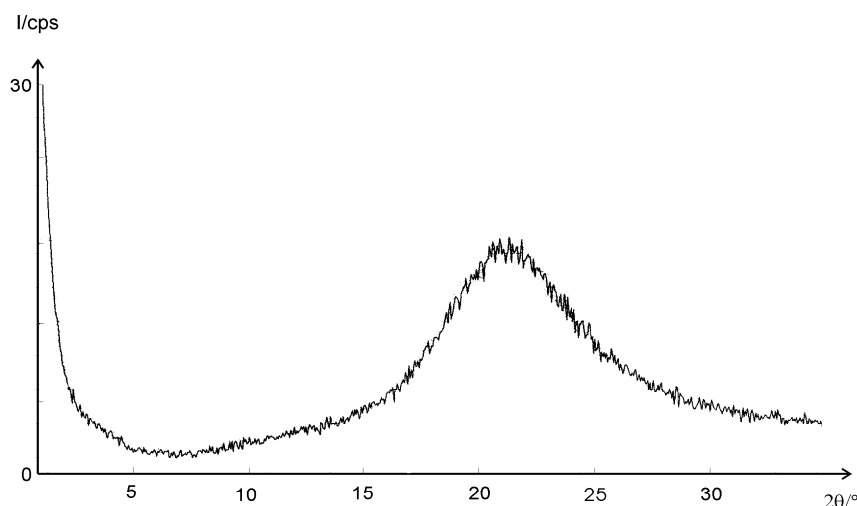
Die Ergebnisse zur Orientierung sowohl mit der PI-Substratschicht als auch mit der PPV-Substratschicht waren jedoch negativ. Messungen des UV-Dichroismus und der polarisierten Fluoreszenz zeigten in keinem der Fälle einen nennenswerten Orientierungseffekt.

### 3.3.3.2 Untersuchungen zur Strukturbildung

Um der Frage nach den Gründen für die nicht vorhandene Orientierbarkeit des CVD-PPVs nachzugehen, wurden Strukturuntersuchungen an diesen Filmen durchgeführt.

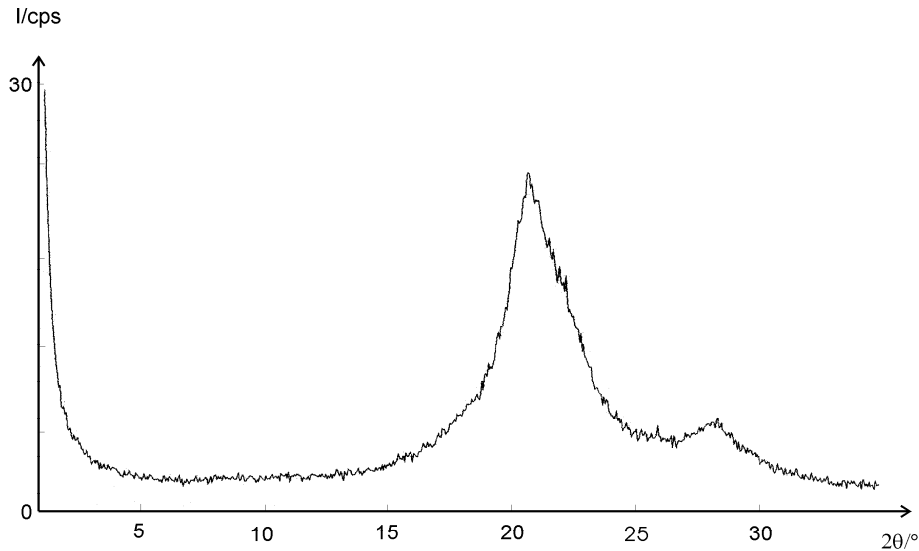
Über die Struktur und die Morphologie von PPV ist aus der Literatur bereits einiges bekannt. Bradley [31] fand bei SPR-PPV Teilkristallinität, betont aber die Bedeutung des richtigen Temperns für den Nachweis mit der WAXS. Massardier et al. [32] konnten in kaltverstreckten PPV-Proben Nanokristallite nachweisen. Staring et al. [33] berichteten ebenfalls über Kristallinität in CVD-PPV und Gagnon et al. [34–35] fanden für unorientiertes PPV einen amorphen Zustand und für orientiertes einen teilkristallinen.

Eigene WAXS-Untersuchungen am Precursor (PPX) und am konvertierten PPV zeigen im Streudiagramm in beiden Fällen einen breiten amorphen Halo (FWHM = 8°), unabhängig von der Substratart und der Konversionstemperatur (solange diese unterhalb von 200°C bleibt). Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Staring et al. [33] tauchen im Diagramm keinerlei scharfe Reflexe auf, die auf Teilkristallinität hindeuten (s. Abb. 3.25).



**Abb. 3.25** WAXS-Diagramm von CVD-PPV (bei 150°C konvertiert).

Das Röntgendiagramm ändert sich jedoch, wenn man die Konversion bei Temperaturen oberhalb von 250°C durchführt (Abb. 3.26).

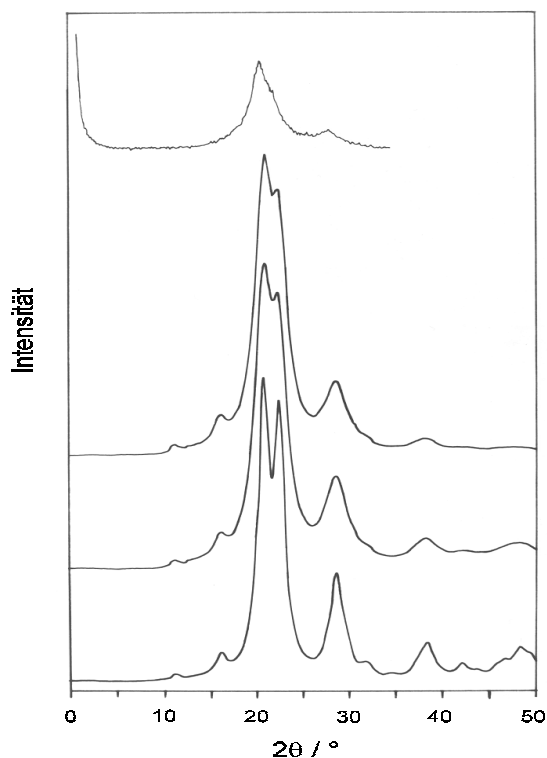


**Abb. 3.26** WAXS-Diagramm von CVD-PPV (10h bei 300°C konvertiert).

Man erkennt einen sehr deutlichen Reflex ( $\text{FWHM} = 3^\circ$ ) bei  $2\theta = 21^\circ$ , der einerseits zu schmal ist, um als amorpher Halo interpretiert zu werden, andererseits aber auch zu breit, um als Reflex eines wohlgeordneten kristallinen Zustandes zu gelten. Zusätzlich erkennt man bei größeren Winkeln ( $2\theta = 28^\circ$ ) noch einen weiteren breiten Reflex geringerer Intensität.

Die starke Reduktion des amorphen Halos läßt den Schluß zu, daß bei Konvertierungstemperaturen von  $> 250^\circ\text{C}$  große Anteile an amorphen Bereichen im PPV nicht mehr vorhanden sind. Weiteres Tempern bei  $300^\circ\text{C}$  ändert das Streudiagramm nicht, führt also nicht zu weiteren strukturellen Änderungen in der Probe. Die Ergebnisse werden ebenfalls durch Flachkammeraufnahmen bestätigt, bei denen die für einen amorphen Halo zu kleine Breite des Hauptpeaks besonders augenfällig ist. Diese Resultate stimmen mit denen von Massardier [32] überein.

Um die WAXS-Diagramme besser zu verstehen, wurden Simulationen der Streudiagramme durchgeführt. Nimmt man an, daß man es mit einer kristallinen Struktur zu tun hat, bei der nur die Größe der Kristallite die Breite der Reflexe steuert, so erhält man die in Abb. 3.27 unten gezeichnete Kurve.



**Abb. 3.27** WAXS-Diagramme von PPV: (v. oben n. unten) experimentelle Kurve (vgl. Abb. 3.26), simulierte Kurve mit Kristallitgröße 120 Å, 3% Gitterverzerrung und  $DWF=10 \text{ Å}^2$ , simulierte Kurve mit Kristallitgröße 120 Å und 3% Gitterverzerrung, simulierte Kurve mit Kristallitgröße 65 Å.

Hierbei wurde eine monokline Einheitszelle mit (Raumgruppe  $p2gg$ ) mit zwei Monomereinheiten pro Zelle und den Zellparametern  $a = 7.50 \text{ Å}$ ,  $b = 6.05 \text{ Å}$ ,  $c = 6.58 \text{ Å}$ ,  $\alpha = 123^\circ$  gewählt, die aus der Literatur für SPR-PPV bekannt waren [34], und bei denen angenommen wurde, daß sie auch für CVD-PPV gelten. Die Kristallitgröße wurde zu 65 Å gewählt. Man erkennt, daß zwar die Breite der Reflexe von simulierter (unten) und experimenteller Kurve (oben) übereinstimmen, jedoch ist man mit dieser Simulationsannahme nicht in der Lage, alle Eigenschaften der oberen Kurve zu reproduzieren. Der experimentell erhaltene Hauptreflex zeigt keinerlei Aufspaltung und die simulierten Reflexe höherer Ordnung sind zu schmal und zu stark.

Man erhält einen schon wesentlich besseren Fit, wenn man im nächsten Schritt eine Kristallitgröße von 120 Å und zusätzlich eine Gitterverzerrung von 3% annimmt (2. Kurve von unten).

Den besten Fit erhält man erst dann, wenn man außerdem noch thermische Effekte (isotroper Debye-Waller-Faktor von  $10 \text{ Å}^2$ ) berücksichtigt (2. Kurve von oben). Hierbei verschwinden die Reflexe höherer Ordnung fast vollständig.

Zusammenfassend läßt sich aus den Simulationen folgendes schließen: bei dem oberhalb von 250°C konvertierten PPV liegt ein teilkristallines Material mit einer Kristallitgröße von ca. 100 Å vor, welches stark fehlgeordnet ist (3% der Gitterkonstanten  $a$ , HWHM). Ursachen dafür können Konformationsstörungen, vielleicht auch noch vorhandene Precursorreste sein.

SAXS und DMTA-Messungen [11] lieferten zusätzlich die Erkenntnis, daß CVD-PPV einen Glaspunkt bei ca. 220°C besitzt. Unterhalb von  $T_g$  ist PPV amorph, oberhalb davon setzen beim Temperprozeß Restrukturierungsprozesse ein, die bewirken, daß PPV teilkristallin mit starker Fehlordnung wird, die sich auch nach längerem Tempern nicht beheben läßt.

Damit kann man das Resultat der Nichtorientierbarkeit des CVD-PPVs damit erklären, daß es aufgrund seiner intrinsischen Struktur (amorph/teilkristallin) nicht epitaktisch wachsbearbeitbar

und folglich auch nicht orientierbar ist.

### 3.4 Zusammenfassung

In diesem Teil der Arbeit wurde das Ziel verfolgt, nematische und smektische flüssigkristalline Polymere sowie CVD-PPV auf ihre Eignung für den Einsatz in polarisiert abstrahlenden PLEDs zu untersuchen. Zu diesem Zwecke wurden die Orientierbarkeit der Substanzen auf geriebenem PI und ihre Emissions- sowie Diodeneigenschaften charakterisiert.

Dabei konnte zum ersten Mal gezeigt werden, daß nicht nur nematische LCPs, sondern auch smektische LCPs auf geriebenem PI zu Monodomänen orientierbar sind. Derartige Filme eignen sich prinzipiell als aktive Schicht in PLEDs und bewirken eine polarisierte Emission. Außerdem können sie wertvolle Aussagen über ablaufende Transport- und Relaxationsprozesse liefern. Mittels zeitaufgelöster Fluoreszenzmessungen konnte auf einen nichtpolarisationsselektiven Transport geschlossen werden (Hopping). Die erreichte Orientierung kann im Glaszustand eingefroren werden und ist auch bei betriebsbedingtem Aufheizen einer Diode über  $T_g$  thermodynamisch stabil. Maximal erreichte Orientierungsgrade liegen mit  $S = 0.67$  für den phenylsubstituierten Polyester mit dem längsten Spacer recht hoch.

Der erreichbare Orientierungsgrad steigt mit der Spacerlänge der Polyester und zeigt einen gerade/ungerade Effekt, der dazu führt, daß Substanzen mit gerader Anzahl an Methylgruppen besser orientierbar sind als solche mit ungeraden. Der Einbau von nichtmesogenen Biphenyleinheiten durch Copolymerisation führt zu einer Störung in der Ausbildung der smektischen Phase, und man erhält bei genügend hohem Anteil eine nematische Phase. Diese erwies sich jedoch entgegen der ursprünglichen Erwartung als schlechter orientierbar als die smektische.

Das Verfahren zur Orientierung wurde hinsichtlich der zu verwendenden Temperaturzeit und -temperatur ebenso wie in bezug auf die geeignete Behandlung des PIs optimiert. Hierbei konnten auch Erkenntnisse zur Topographie, zum Orientierungszustand und zum elektronischen Verhalten des PIs gewonnen werden. Die Polymerketten des verwendeten PIs sind in den obersten Schichten durch das Bürsten orientiert worden, REM-Aufnahmen zeigen zusätzlich eine riefenartige Oberflächentopographie. Der Verlauf der Kennlinien zusammen mit der chemischen Struktur des PIs könnten darauf hinweisen, daß es sich bei diesem eventuell um einen Elektronenleiter handelt, der insgesamt das Diodenverhalten einer LCP-Diode verschlechtert. Möglich ist jedoch auch, daß das PI lochleitende Eigenschaften besitzt, aber die Barrierenhöhen der beteiligten Schichten nicht optimal aufeinander abgestimmt sind, so daß recht hohe Einsatzspannungen resultieren. Dies müßte in weiteren Untersuchungen geklärt werden.

Im Gegensatz zu den Untersuchungen an den LCPs verliefen Versuche, aus der Gasphase stammendes PPV auf gebürstetem PI oder gebürstetem PPV durch epitaktisches Wachstum zu orientieren, negativ. Röntgenstrukturuntersuchungen lieferten die Erklärung dafür: CVD-PPV ist — je nach Art der Vorbehandlung — amorph bzw. teilkristallin mit starker Defektstruktur und folglich nicht epitaktisch wachsbear.

#### Vergleich der existierenden Methoden

Insgesamt gesehen stellt die hier verwendete Methode der Orientierung von LCPs mittels geriebener PI-Schichten eine praktikable Variante bei der zukünftigen Herstellung polarisiert abstrahlender PLEDs dar. Der Vorteil von geriebenen Polymeren als Orientierungsschichten

liegt darin, daß der Prozeß eine recht einheitliche Orientierung selbst über große Flächen liefert, hohe Produktionsgeschwindigkeiten beim Herstellungsprozeß zuläßt und die Reproduzierbarkeit hoch ist. Die Anwendung von solchen Schichten in PLEDs hätte den Vorteil, daß man auf etablierte Prozeßtechnologien zurückgreifen könnte. Auch ist im Gegensatz zur Verstreckmethode [36] ein sehr guter Kontakt zur Anode gewährleistet.

Die Methode hat aber auch Nachteile. Das Reiben führt zu (Mikro-) Kratzern auf der Oberfläche, die wiederum zu lokalen Spitzen im elektrischen Feld führen und damit einerseits keine homogene Ausleuchtung im Device bewirken und andererseits u. U. eine rascher lokaler Zerstörung verursachen können. Zusätzlich werden bei jedem Reibprozeß auch Fremdpartikel (Staub, Bürstfasern, etc.) auf die Polymerschicht aufgebracht, die dann die Eigenschaften des Bauteiles verschlechtern und lokal zu Durchbrüchen führen. Das Reiben erzeugt zudem auch statische Aufladungen, welche natürlich unerwünscht sind.

Trotzdem besteht die PI-Methode den Vergleich mit der Pooley/Tabor-Methode mit PTFE [37]. Es ergeben sich des öfteren Defekte bei der Anwendung der Pooley/Tabor-Methode, die durch typischerweise auftretende Vibrationen bei dem tribologisch kontrollierten Prozeß verursacht werden. Nach [38] seien diese zwar eher ungewöhnlich, jedoch ist in der Tribologie bekannt, daß der Effekt häufig auftritt. In bezug auf die Rauigkeit [38] der PTFE-Schichten ergibt sich zum PI kein Unterschied, ebenso nicht in bezug auf die minimal bzw. maximal erreichbaren Schichtdicken. Die Schichtdickenhomogenität der mittels Spincoating erzeugten PI-Schichten wird von der PTFE-Methode nicht erreicht (Varianzen von bis zu 300% nach [38]). Letztere Tatsache hat natürlich erheblichen Einfluß auf die Anwendbarkeit in PLEDs. Schließlich ist noch zu beachten, daß PTFE ein idealer Isolator ist und daher nicht als Subschicht für Emitter in Frage kommt.

#### Ausblick

PI-Orientierungsschichten, wie sie hier verwendet wurden, kommen auch für die Laserablation in Frage. Nach [39] können sie mittels UV-Laserabsorption mit definierten Strukturen geätzt werden. Dieser Prozeß könnte auch für die Mikrostrukturierung in PLEDs eingesetzt werden, womit der hier gezeigte Ansatz des Aufbaus ein großes Anwendungspotential hat.

Trotzdem wäre es wünschenswert, eine Methode zur Verfügung zu haben, mit der man möglichst berührungslos eine Orientierung des LCPs induzieren kann. Ein möglicher Weg dorthin könnte durch die seit kurzem für den Bereich der niedermolekularen LCs in Displays verwendete Methode der photoinduzierten Orientierung von Polymeren sein [40]. Hierbei werden solche Polymere als Orientierungssubstrate verwendet, bei welchen die Einstrahlung von polarisiertem Licht im Polymer selbst zu Ordnungsstrukturen führt. Diese Methode ist berührungslos und führt nicht zu Probenkontaminationen.

Dabei gibt es zwei Ansätze, die man verfolgen könnte. Der eine Weg geht über die lichtinduzierte Reorientierung eines Chromophoren (z. B. Azobenzol) als Gastmolekül in einer Polyimidmatrix [41] oder eines Chromophoren, der chemisch an eine Oberfläche gebunden ist [42]. Der andere Weg ist die gezielte Verringerung der Ausgangskonzentration eines Stoffes durch eine Reaktion, deren Rate von der Richtung des Polymeren relativ zur Polarisationsrichtung des einfallenden Lichtes abhängt. Beispiele hierfür sind die Photo-Deimidisierung von PI-Filmen und die Photopolymerisation von Polyvinylcinnamat [40]. Ob die Methode übertragbar ist auf LCPs, müßte untersucht werden.

Zusätzlich interessant wäre vor allem wegen möglicher Anwendung im Bereich von Displays, bei denen es auf Blickwinkel und die zugehörige Sichtbarkeit ankommt, auch eine Untersuchung der winkelabhängigen Intensitätsverteilung eines Devices, bei dem die Emitter in der Ebene des Filmes orientiert sind. Es ist nämlich zu erwarten, daß aufgrund der typischen Dipolcharakteristik eines einzelnen Emitters eine bevorzugte Emission analog einem  $\cos^2\alpha$ -Gesetz in Richtung der Probennormalen auftritt. Dieser Effekt ist natürlich bei guest-host-Systemen mit einem nichtorientierten, niedermolekularen Emitter nicht zu erwarten.



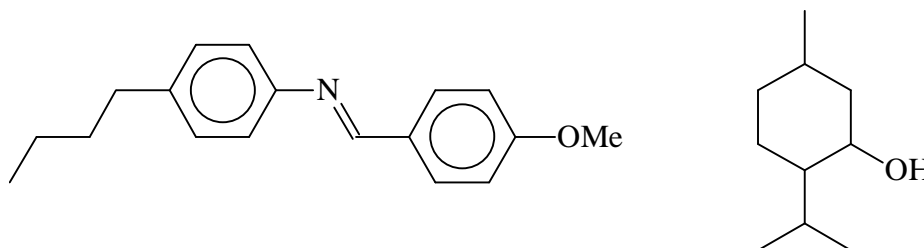


## 4 Helicale Systeme: Elliptische Polarisation der Emission

### 4.1 Substanzen und Materialien

#### 4.1.1 Niedermolekulare cholesterische Systeme

Als cholesterisches Modell–Wirtssystem, mit dem sowohl die eingeführte Meßmethode als auch der Aufbau (s. 2.6 u. 4.3) selber überprüft werden sollte, wurde eine Mischung aus dem bei Raumtemperatur nematischen MBBA (Aldrich) und dem chiralen l–Menthol ((1R,2S,5R)-2-isopropyl-5-methylcyclo-hexanol) als Dotiermittel verwendet (s. Abb. 4.1). Ein ähnliches System ist bereits von Stegemeyer et al. [1–2] untersucht worden, so daß leichter Vergleiche angestellt werden können.



**Abb. 4.1** Chemische Struktur des nematischen LCs MBBA (links) und der chiralen Dotiersubstanz l–Menthol (rechts).

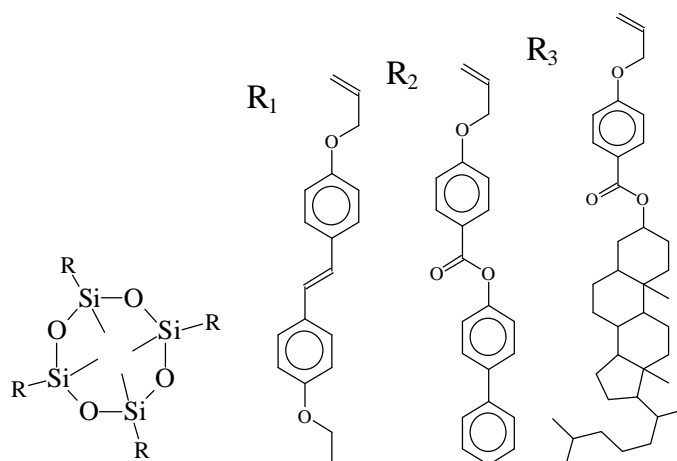
Gewählt wurde eine Konzentration von 1.2% (w) l–Menthol in MBBA. Diese binäre System zeigt eine im Vergleich zum reinen MBBA leicht verringerte Isotropisierungstemperatur (die Mesophase erstreckt sich von 18°C bis 31°C).

#### 4.1.2 Oligosiloxane

Um intrinsisch cholesterisches Material, das in der Lage ist, Filme zu bilden, zur Verfügung zu haben, wurden Oligosiloxane (s. Abb. 4.2) gewählt<sup>1</sup>.

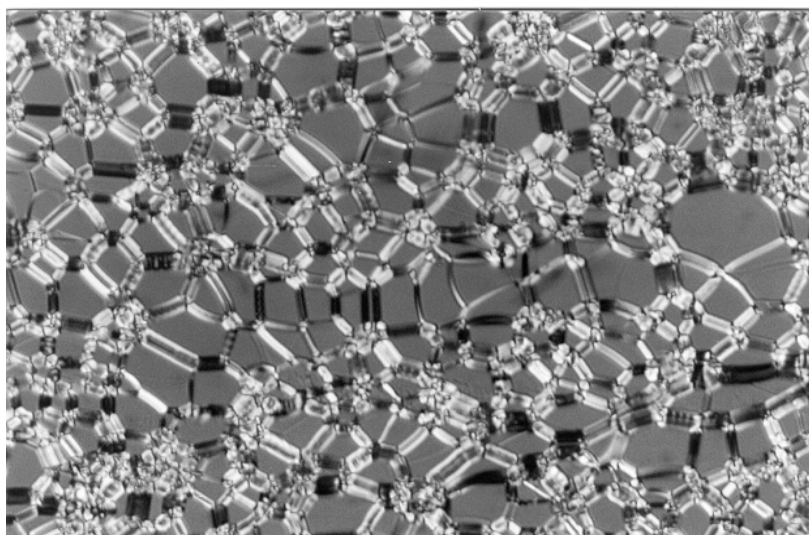
---

<sup>1</sup> Die Oligosiloxane wurden am Institut für Organische Chemie der TU Braunschweig in der Arbeitsgruppe von Prof. Boldt synthetisiert und sind ursprünglich im Rahmen eines BMBF-Projektes der AG Wendorff im Hinblick auf ihre Eignung für die optische Datenspeicherung charakterisiert worden [3].



**Abb. 4.2** Chemische Struktur des eingesetzten cholesterischen Oligosiloxans.

Hierbei handelte es sich um einen Tetrasiloxanring, als dessen Seitenketten Allyloxybiphenylbenzoat, Allyloxycholestanylbenzoat sowie ein stilbenoides Chromophor fungieren, wobei aus Gründen der geringen Restsubstanzmengen nur die Variante mit der Bezeichnung BO\_14.20 verwendet wurde. Die Verteilung der Seitenketten an den Tetrasiloxanringen ist dabei statistisch, das Molverhältnis betrug in diesem Fall (R<sub>1</sub>):(R<sub>2</sub>):(R<sub>3</sub>):(Tetrasiloxan) = 3:2:3:2. Als Oligomeres hat es neben der Tatsache, daß der Glasübergang oberhalb der Raumtemperatur liegt, den Vorteil der guten Verarbeitbarkeit.



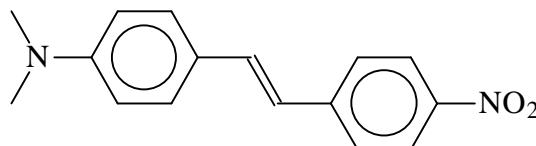
**Abb. 4.3** Polarisationsmikroskopische Aufnahme der Substanz BO\_14.20 in einer ITO/PI-Zelle. Man erkennt die recht gut ausgebildete GJT.

Die aus DSC-Messungen [3] ermittelte Glas temperatur von BO\_14.20 liegt bei 40°C. Das Oligomer zeigt flüssigkristallines Phasenverhalten und ist wegen der Chiralität des eingebauten Allyloxycholestanylbenzoatrestes cholesterisch. Die verwendete Substanz BO\_14.20 wies unter dem Polarisationsmikroskop eine typische oily-streak-Textur im

Bereich von 40°C–120°C und daran anschließend eine Grandjean-Textur bis  $T_i = 181^\circ\text{C}$  auf (s. Abb. 4.3).

### 4.1.3 Emitterfarbstoffe und Auswahl der Filter

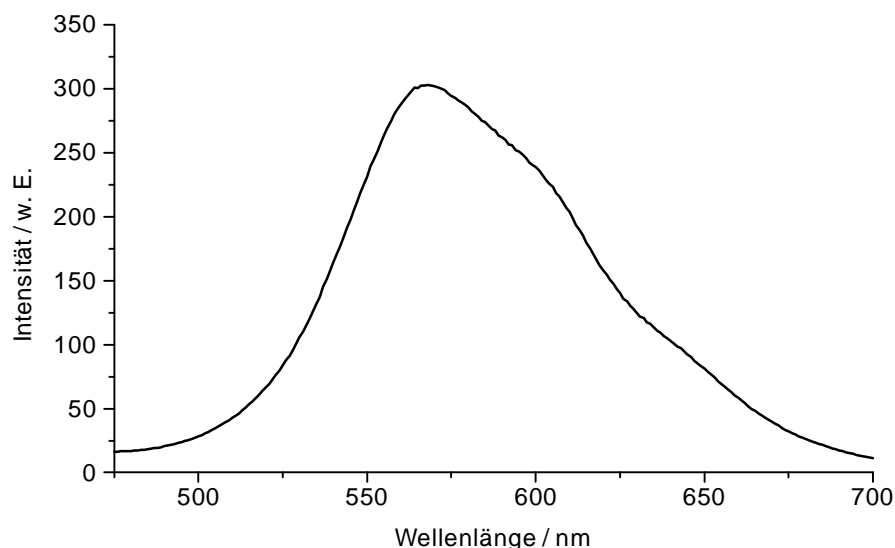
Als achiraler Emitterfarbstoff wurde DANS (Eastman Kodak) verwendet (s. Abb. 4.4).



**Abb. 4.4** Chemische Struktur der achiralen Emittersubstanz DANS, die als Gast-molekül in den cholesterischen Systemen fungierte.

Sowohl im niedermolekularen cholesterischen System als auch im Oligosiloxan wurden beide Emitter jeweils in einer Konzentration von 0.1% (w) — bezogen auf das cholesterische Gesamtsystem — eingemischt.

Zur Auswahl der Interferenzfilter für die AUPF-Messung wurden zunächst mittels eines kommerziellen Fluoreszenzspektrometers (RF-1502, Shimadzu) das Emissionsspektrum der Emittersubstanz im Wirts-System MBBA/I-Menthol aufgenommen. Die Abb. 4.5 zeigt das Emissionsspektrum von DANS.



**Abb. 4.5** Fluoreszenzspektrum von DANS im Wirtssystem MBBA/I-Menthol.

DANS zeigt eine rötlich-gelbe Emissionsfarbe und hat sein Emissionsmaximum bei etwa 570nm. Das Spektrum erscheint in diesem Wirtssystem stark verbreitert, d. h. die einzelnen vibronischen Bänder überlappen sich und sind nicht klar getrennt. Dies führt zu einer FWHM von ca. 100nm.

In Ermangelung eines Interferenzfilters passender Wellenlänge wurde bei der späteren Messung für DANS ein Interferenzfilter mit  $\lambda=546.1\text{nm}$  gewählt. Dies bedeutet jedoch keine signifikante Einschränkung für die AUFP-Messung, da die Intensität bei dieser Wellenlänge immer noch 75% der Maximalintensität beträgt. Die Anregung erfolgte mit der Hauptlinie des  $\text{Ar}^+$ -Ionen-Lasers bei  $\lambda=488\text{nm}$ .

## 4.2 Experimentelles

### 4.2.1 Probenpräparation

Die vollständige Mischung der beiden Substanzklassen erfolgte durch kurzzeitiges Aufheizen über  $T_i$ .

Um Polarisationseffekte der Emission beobachten zu können, ist es notwendig, daß die Proben eine homogene Ausrichtung der Helices senkrecht zum Substrat, eine sogenannte Grandjean-Textur (GJT), aufweisen. Diese wurde erzeugt, indem die Proben entweder, wie im Falle des monomeren Systems in Glaszellen, deren Wände mit geriebenem Polyimid beschichtet sind, gefüllt wurden. Oder sie wurden im Falle des oligomeren Systems auf ein mit geriebenem Polyimid (40nm) beschichtetes Glassubstrat aufgebracht.

Die Zellen wurden hergestellt, indem zwei beschichtete und parallel zueinander geriebene Glassubstrate mittels einer in unterschiedlichen Dicken zu erhaltenden Heißklebefolie (Hostaphan<sup>®</sup>) an den Rändern verklebt wurden. Die Zelldicke im Endzustand betrug dabei  $75\mu\text{m}$ . Das Befüllen der Zelle erfolgte im isotropen Zustand des MBBA/l-Menthol/DANS-Gemisches unter Ausnutzung der Kapillarwirkung. Die Oligomerprobe wurde auf das beschichtete Glassubstrat aufgeschmolzen und dann in der Mesophase knapp unterhalb von  $T_i$  35 h getempert.

Mit dem Polarisationsmikroskop wurde die Ausbildung einer GJT überprüft, und — falls nötig — wurde die Probe kurzzeitig komprimiert, um die Ausbildung zu erreichen.

### 4.2.2 Kalibrierung des Universal-Fourier-Polarimeters

#### *Defektparameter und Offset-Korrektur*

Zur Bestimmung der Defektparameter  $f$ ,  $s$  und  $r$  und zur Einstellung des Winkels  $C = 0^\circ$  der schnellen Kompensatorachse muß vor der eigentlichen Messung (für jede Wellenlänge separat) eine Kalibrierungsmessung durchgeführt werden. Hierzu wird die Probe aus dem Strahlengang entfernt und  $C = A = 0^\circ$  gewählt. Eine Weißlichtquelle (unpolarisiert) wird zusammen mit einem Interferenzfilter der gewünschten Kalibrierungswellenlänge in den Strahlengang gesetzt. Die richtige Einstellung des SBK wird anhand der verwendeten Wellenlänge mittels einer vom Hersteller mitgelieferten Kalibrierkurve bestimmt.

Zwischen das Interferenzfilter und den Kompensator wird außerdem ein Linearpolarisator derart eingefügt, daß seine Durchlaßrichtung mit der x–Achse (s. Abb. 2.7 in 2.6) den Winkel  $0^\circ$  bildet. Dann wird der Kompensator sukzessive in seine definierten Winkelpositionen gefahren und die zugehörigen Intensitäten registriert.

Man erhält aus dieser Messung über die FFT der Intensitätskurve  $I(C)$  die Koeffizienten  $A_0$  bis  $B_4$  und damit die Defektparameter  $f$  und  $s$  sowie den Offset–Winkel  $C_{\text{off}}$  der Abweichung der schnellen Kompensatorachse von der x–Achse (Nullstellung) zu:

$$f = \frac{2A_4}{A_0 + A_4}$$

$$s = \frac{A_2}{A_0 + A_4}$$

$$C_{\text{off}} = \frac{1}{4} \arctan\left(-\frac{B_4}{A_4}\right)$$

Mit den so erhaltenen Defektparametern lassen sich dann die für die Beschreibung des Polarisationszustandes relevanten Größen in einer eigentlichen Messung bestimmen.

Sowohl für die Kalibrierung als auch für die eigentlichen Messungen wurde der Kompensator in im Bereich von  $0^\circ$  bis  $360^\circ$  mittels eines computergesteuerten Schrittmotors rotiert. Die Anzahl der dabei eingestellten Meßwinkelpositionen war dabei  $m = 64$  ( $= 2^8$ , womit die FFT leichter durchführbar wird). Bei jedem Winkel wird die zugehörige Intensität gemessen und dargestellt. Aufgrund der Überbestimmtheit des Systems erhält man außerdem noch Zusatzinformationen über die Qualität der Messung aus der FFT. So liefern z. B. eventuell auftretende Koeffizienten höherer als 4. Ordnung bei der Analyse Hinweise auf systematische Fehler.

#### *Absolutkalibrierung des Drehsinns*

Zur Überprüfung des sich aus den Messungen ergebenden Drehsinns des Lichtes (positives oder negatives Vorzeichen der Elliptizität) wurde der Aufbau des AUFPS verändert. Als Lichtquelle diente ein HeNe–Laser ( $\lambda = 632.8\text{nm}$ ), das Interferenzfilter wurde entfernt und der SBK durch ein Viertelwellenlängenplättchen (VWP) für die Wellenlänge des HeNe–Lasers ausgetauscht. Mittels eines zweiten VWP gleicher Spezifikation wurde sodann zirkular polarisiertes Licht definierten Drehsinns erzeugt und auf die AUFPEinheit geschickt. Der Vergleich der Vorzeichen zeigte die Konsistenz.

#### *Lage der schnellen Achse des SBK*

Für die Kalibrierungsmessung ist die Kenntnis der Lage der schnellen Achse des SBK von Bedeutung, da mit ihr die Winkeleinstellung  $C = 0^\circ$  vorgenommen werden muß. Ein Kalibrierungsversuch mit einer beliebigen Einstellung der schnellen Achse scheitert. Der Hersteller macht jedoch keine Angabe über die Orientierung der schnellen Achse.

Die Ermittlung geschah wieder unter Verwendung des HeNe–Lasers. Der SBK wurde gegen das auf die Wellenlänge des Laserlichtes abgestimmte Viertelwellenlängenplättchen, bei dem die Lage der schnellen Achse bekannt war, ausgetauscht und nach Einstellung auf  $\lambda = 632.8\text{nm}$  zusammen mit einem Linearpolarisator zur Erzeugung von zirkular polarisiertem Licht eines bestimmten Drehsinnes verwendet. Diese konnte dann mit dem AUFPE analysiert werden und lieferte den Wert für die Elliptizität  $\tan\chi$  mit dem entsprechenden Vorzeichen. Der Vergleich der Vorzeichen liefert dann die Lage der schnellen Achse des SBK.

### 4.2.3 Messung der Depolarisationsfähigkeit eines Lichtleiters

Um zu vermeiden, daß durch polarisiertes Anregungslicht (z. B. des Lasers) eine Photosелеktion der Absorbermoleküle stattfand, mußte dieses zunächst möglichst vollständig depolarisiert werden, da sonst der zu messende Polarisationsgrad und die Werte für die Elliptizität bzw. den Azimuth verfälscht worden wären.

Handelsübliche Depolarisatoren haben einen Wirkungsgrad von etwa 98%, d. h. es verbleibt ein Restpolarisationsgrad von 2%. Abhilfe, die zudem auch noch kostengünstiger ist, kann hier die Verwendung eines einfachen Lichtwellenleiters (LWL) schaffen, wie er z. B. in Mikroskopierlampen ("Schwanenhälsen") zur Anwendung kommt. Dies ist jedoch nur dann möglich, wenn die Winkeldivergenz des austretenden Strahles nicht identisch sein muß mit der des eintretenden, was aber hier ohne Belang ist. Schickt man nämlich polarisiertes Licht, welches von einem Laser kommt, durch einen solchen Lichtleiter, so wird aufgrund von Streuung und Reflexion die Phasenbeziehung und die Schwingungsrichtung der Wellen verändert, es tritt inkohärentes und unpolarisiertes Licht aus.

Auch aus Gründen der Aufbaugeometrie des Versuches hat ein Lichtleiter Vorteile, da er flexibel handhabbar ist und der Einstrahlwinkel auf die Probe ohne Veränderung der restlichen optischen Komponenten variabel eingestellt werden kann (s. a. Abb. 2.7 in Kap. 2.6).

Zur Beurteilung der Depolarisationsfähigkeit eines solchen LWLs wurde der in 2.6 beschriebene Aufbau des AUFPS verwendet. Die Probe sowie das Interferenzfilter wurden jedoch aus dem Strahlengang entfernt. Als Lichtquelle diente ein  $\text{Ar}^+$ -Ionen-Laser, dessen Polarisationsgrad in einer Nullmessung (ohne LWL) zu 99.999985% ermittelt wurde.

Bei Einfügen des LWL in den Strahlengang (der Winkel  $\alpha$  wurde zu  $0^\circ$  gewählt) ergab sich für den Polarisationsgrad des austretenden Laserlichtes am Ort des Detektors der Wert

$$P = 0.7 \times 10^{-6}.$$

Das so geführte Laserlicht ist also nahezu vollständig depolarisiert und kann damit für die Anregung der verschiedenen Proben verwendet werden. Der verbleibende Polarisationsgrad von  $< 10^{-6}$  ist zudem um Zehnerpotenzen besser als der mit einem kommerziell erwerblichen Depolarisator erreichbare.

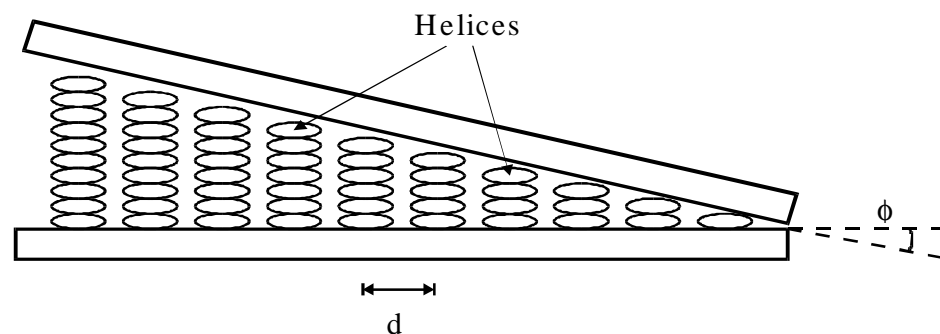
## 4.3 Ergebnisse und Diskussion

### 4.3.1 Bestimmung von Ganghöhe und Helixdreh Sinn

#### 4.3.1.1 Niedermolekulare Systeme

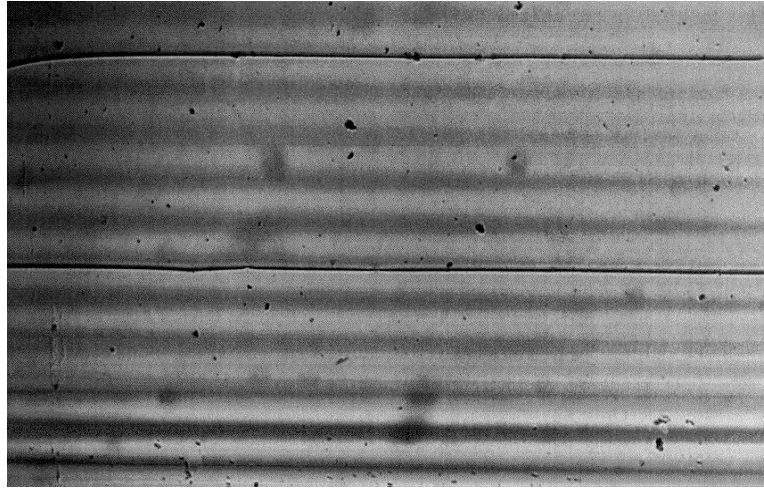
##### *Ganghöhe*

Die Ganghöhe  $p$  des ternären Mischsystems MBBA/l-Menthol/DANS ist abhängig von der Temperatur und dem Mischungsverhältnis. Für die unter 4.2.1 beschriebene Mischung wurde diese bei  $T = 20^\circ\text{C}$  zunächst mit der Methode nach Grandjean–Cano [4–5] bestimmt. Sie stellt eine einfache und genaue Methode dar, die über die Beobachtung und Vermessung von Disklinationslinien in einer Keilzelle funktioniert (Abb. 4.6).



**Abb. 4.6** Schematische Darstellung des Verhaltens einer cholesterischen Substanz in einer Keilzelle nach Grandjean–Cano.

In der verwendeten Keilzelle, in die das System durch Kapillarkwirkung eingefüllt wurde, bildet sich eine GJT, bei der die Helixachsen senkrecht zu den Substratoberflächen stehen. Dies liegt daran, daß die beiden Glasplättchen der Keilzelle mit geriebenem Polyimid beschichtet sind. Die Helices sind an Positionen eingezeichnet, an denen der Abstand der Glasplatten dem Vielfachen einer halben Ganghöhe der Helix entspricht. An den Stellen, an denen sich die Anzahl der halben Helixumdrehungen um eins ändert, sind Defekte in der unter dem Polarisationsmikroskop sichtbaren Textur in Form von Disklinationslinien zu erkennen. Bestimmt man den mittleren Abstand  $d$  der Disklinationslinien und kennt man den Winkel der Keilzelle (hier:  $\tan\phi = 0.0288$ ), so kann man die Ganghöhe bestimmen.



**Abb. 4.7** Polarisationsmikroskopische Aufnahme des cholesterischen Systems DANS/MBBA/l-Menthol in einer Keilzelle. Deutlich zu erkennen sind die Disklinationslinien sowie eine Reihe von Interferenzstreifen.

Die Abb. 4.7 zeigt die unter dem Polarisationsmikroskop (PM) sichtbare Textur des Systems in der Keilzelle. Sichtbar sind zum einen die Disklinationslinien und zum anderen auch eine Reihe von Interferenzstreifen, die sich aus der Mehrfachreflexion des Lichtes an den Glasplatten ergeben. Diese Interferenzstreifen sind von Bedeutung bei der Bestimmung des Helixdrehsinnes (s.w.u.). Die sich ergebende Ganghöhe der ternären Mischung beträgt  $p = (-)25.4\mu\text{m}$  [6].

#### *Helixdrehsinn*

Die Kenntnis des Helixdrehsinnes der Wirtsphase ist von Bedeutung im Hinblick auf eine möglicherweise bestehende Korrelation zwischen dieser und dem Drehsinn des emittierten Lichtes. Die Bestimmung der Helizität kann prinzipiell über zwei Wege erfolgen:

- Der eine ist die Ermittlung des Drehsinnes von selektiv reflektiertem oder transmittiertem Licht, das auf eine Probe einfällt. Hieraus kann dann auf den Helixdrehsinn geschlossen werden. Diese Methode setzt voraus, daß man eine Analyseapparatur hat, die im Wellenlängenbereich der Selektivreflexion, also in der Größenordnung der Ganghöhe, arbeitet. Sowohl die Lichtquelle als auch die POFee und der Detektor müssen für die entsprechende Wellenlänge spezifiziert sein. Im Falle des niedermolekularen ternären Systems war jedoch aufgrund der oben genannten Größenordnung der Ganghöhe eine Messung mit den zur Verfügung stehenden Mitteln und Methoden nicht realisierbar.
- Der andere Weg zur Ermittlung des Helixdrehsinnes verwendet ein PM-Verfahren, daß mit einer Keilzelle arbeitet, in welcher der cholesterische LC als Voraussetzung wieder eine GJT ausbilden muß [7]. Die Zelle befindet sich im PM unter gekreuzten Polarisatoren und liegt so, daß die Helixachsen parallel zum Lichtweg im PM verlaufen. Außer den schon beschriebenen Disklinationslinien zeigen sich nun (abhängig von dem Zellwinkel  $\phi$  und dem mittleren Brechungsindex der Füllsubstanz) Interferenzstreifen einer bestimmten Breite, die parallel zur Klebekante der Zelle verlaufen und zum Kleberand hin ausgeprägter werden (s. a. Abb. 4.7). Rotiert man den Analysator des PMs, so beobachtet man eine Verschiebung der Streifen in Richtung des geometrischen Zellgradienten und kann aus der Verschiebungsrichtung auf den Helixdrehsinn schließen.



Zur Messung wurde die gleiche Keilzelle wie oben beschrieben verwendet. Ein Interferenzfilter der Wellenlänge  $\lambda_{IF} = 546.1\text{nm}$  wurde in den Strahlengang des PMs eingeführt. Die Bedingung zur Anwendbarkeit der Methode

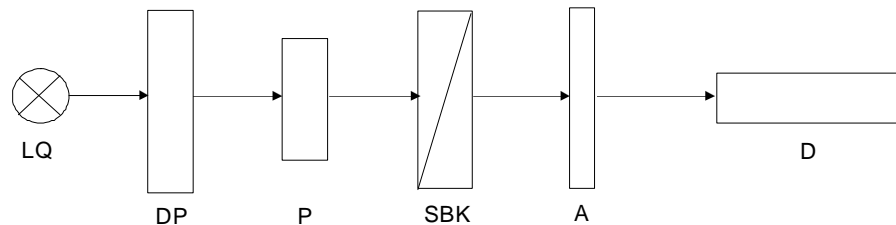
$$(\lambda_{IF} < |p| \cdot n_o \cdot n_e \cdot (n_e^2 + n_o^2)^{-1/2})$$

ist hier erfüllt [7].

Zunächst wurde der Analysator derart gedreht, daß dies eine Verschiebung der Interferenzstreifen in Richtung kleinerer Keilzellendicke bewirkte. Die Rotationsbewegung des Analysators in Kombination mit der Translationsbewegung, die sich aus der Lichtrichtung ergibt, lieferte dann auf einfachste Weise den Helixdrehsinn des Systems: Man hat es mit einer Rechtsschraube zu tun (d-Helix,  $p > 0$ ). Aus der Literatur ist für dieses System ebenfalls eine Rechtsschraubenstruktur bekannt [8]. Die Händigkeit des chiralen Menthols bestimmt offenbar nicht notwendigerweise die Händigkeit der Helix im cholesterischen System. Auch diese Tatsache ist hinlänglich bekannt [9–10].

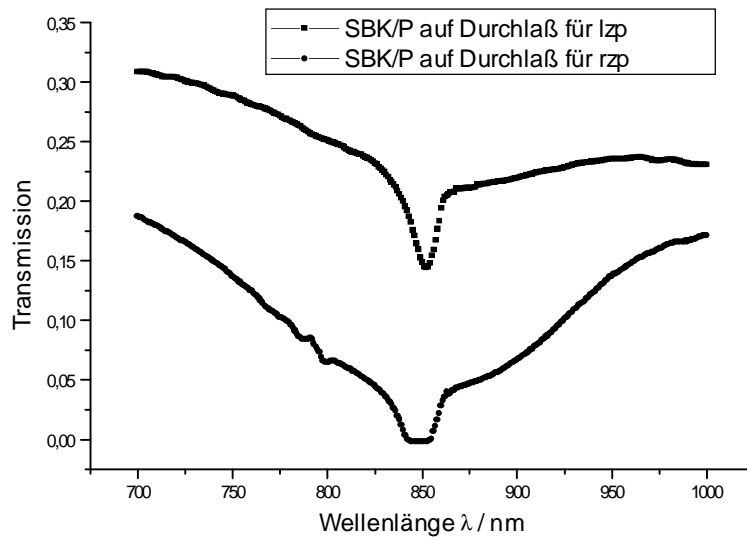
#### 4.3.1.2 Oligomere Systeme

Die Bestimmung der Ganghöhe des binären Systems aus Oligosiloxan und DANS erfolgte mittels eines kommerziellen UV/VIS/NIR-Spektrometers (Perkin Elmer Lambda 9). Um diese Art der Messung durchführen zu können, wurde eine spezielle Meßzelle entworfen, die in die Probenkammer des Gerätes eingesetzt werden kann und den unter 4.2.2 erwähnten SBK aufnehmen kann. Das Aufbauprinzip ist in Abb. 4.8 skizziert.



**Abb. 4.8** Schematische Darstellung des Aufbaus der Probenkammer im UV/VIS/NIR-Spektrometer zur Polarimetriemessung (LQ: Lichtquelle, DP: Depolarisator, P: Probe, SBK: Soleil-Babinet-Kompensator, A: Analysator, D: Detektor).

Von der Strahlungsquelle des Spektrometers wird elektromagnetische Strahlung der gewünschten Wellenlänge von einem feststehenden Depolarisator zunächst depolarisiert und trifft auf die zu untersuchende Probe in der Halterung. Der sich anschließende SBK wird für die jeweilige Wellenlänge als VWP eingestellt und kann mit seiner schnellen Achse relativ zur Durchlaßrichtung des nachfolgenden Polarisators so eingestellt werden, daß erstere einen Winkel von  $+45^\circ$  oder  $-45^\circ$  mit letzterer bildet. Diese Einstellungen bewirken, daß aus  $r_{zp}$  oder  $l_{zp}$  Strahlung linear polarisierte wird. Der Detektor des Spektrometers registriert dann die transmittierte Intensität der Strahlung.



**Abb. 4.9** NIR–ZD–Transmissions–Kurve des cholesterischen Oligosiloxans.

Mit diesem Meßaufbau wurde das binäre System aus BO\_14.20 und DANS vermessen. Es befand sich in einer LC–Zelle, deren Glasplättchen wieder mit geriebenem PI beschichtet waren, und wurde solange getempert, bis die in Abb. 4.3 dargestellte GJT sichtbar wurde.

Die Abb. 4.9 zeigt die mit der Anordnung im Wellenlängenbereich von 700–1000nm aufgenommenen Transmissionskurven für die beiden Fälle, daß das System aus SBK und Polarisator (P) auf maximalen Durchlaß von lzp Strahlung (Quadrate als Meßpunkte) bzw. rzp Strahlung (Kreise als Meßpunkte) eingestellt ist.

Beide Kurven haben einen recht ähnlichen Verlauf im gemessenen Wellenlängenbereich. Gemeinsam durchlaufen sie im nahen Infrarotbereich bei  $\lambda_r = 850\text{nm}$  ein recht steiles Minimum. Hier liegt das Gebiet der Selektivreflexion vor. Die transmittierte Intensität durch die Probe ist wesentlich höher (obere Kurve), wenn das System auf Durchlaß für lzp Strahlung eingestellt ist, als im Falle des Durchlasses von rzp Strahlung (untere Kurve). Dies bedeutet, daß die Probe bei Einstrahlung von natürlicher (unpolarisierter) Strahlung diese aufspaltet in rzp und lzp Komponenten, wobei sie dann bevorzugt die lzp Komponente durchläßt, die rzp Komponente aber verstärkt reflektiert. Ein solches Verhalten ist typisch für eine cholesterische Mesophase mit einer Rechtsschraubenstruktur (d–Helix).

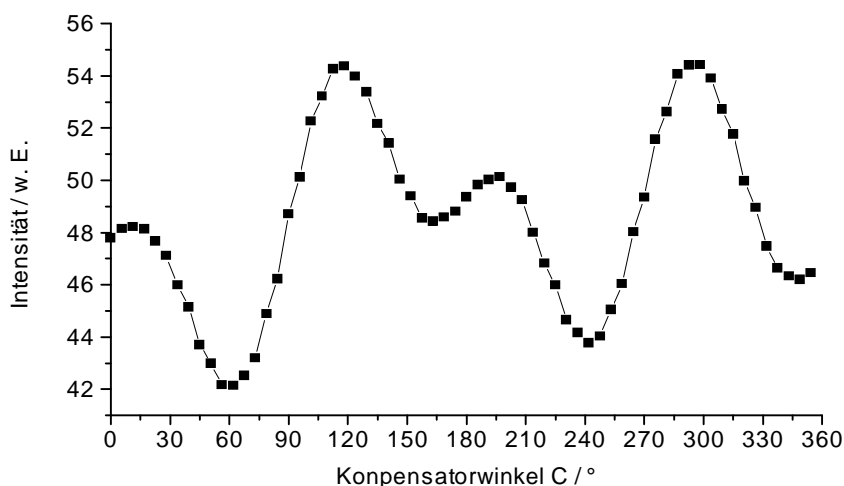
Zusammen mit dem mittleren Wert von  $n = 1.64$  (Metricon,  $\lambda = 623.8\text{nm}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ) für den Brechungsindex des Materials erhält man aus der gemessenen Reflexionswellenlänge einen Wert für die Ganghöhe des cholesterischen Systems von  $p = +518\text{nm}$ . Im Vergleich zu dem niedermolekularen System aus MBBA/l–Menthol/DANS ist dieser Wert (absolut) recht klein, kommt aber in die Nähe der für eine mögliche LED–Anwendung notwendigen Größenordnung.

### 4.3.2 Polarimetrie

### 4.3.2.1 Niedermolekulare Systeme

Nach der unter 4.1.3 beschriebenen Filterauswahl und der Kalibrierungsmessung konnte die Polarimetriekurve für das ternäre helicale System MBBA/l-Menthol/DANS aufgenommen und analysiert werden. Mit der Anregungswellenlänge des Ar<sup>+</sup>-Ionen-Lasers von 488nm und der Detektionswellenlänge der Fluoreszenz von 546.1nm befindet man sich nach den Ergebnissen des Kapitels 4.3.1.1 unterhalb des Bereiches der Selektivreflexion des Systems.

Als Schrittweite für die Winkeleinstellung des SBKs mit dem Schrittmotor wurde  $\Delta C = 5.625^\circ$  gewählt, was nach einer vollständigen Rotation zu  $64 = 2^6$  Datenpunkten für die Fourieranalyse führte. Die Anregung der Probe erfolgte mittels des Lichtleiters unter einem Winkel von  $\alpha = 60^\circ$  (s. Abb. 2.7 in Kap. 2.6).



**Abb. 4.10** Polarimetriemeßkurve für das System MBBA/l-Menthol/DANS.

Die Abb. 4.10 zeigt das Ergebnis der Messung. Die theoretisch vorhergesagte Periodizität sowie die harmonischen Oberschwingungsanteile sind gut zu erkennen. Die Tatsache, daß die Kurve in ihrem tiefsten Minimum nicht auf den Ordinatenwert Null abfällt ist ein Ausdruck des im Fluoreszenzlicht vorhandenen Anteils an unpolarisiertem Licht.

Man kann nun aus der FFT-Analyse der Meßwerte folgende Polarisationsparameter extrahieren:

$$\begin{aligned} P &= 14.4\% \\ \chi &= -15.3^\circ \\ \varphi &= -1.5^\circ \end{aligned}$$

Das emittierte Fluoreszenzlicht der Probe ist also zu fast 15% elliptisch polarisiert, wobei das negative Vorzeichen der Elliptizität anzeigt, daß man es mit *lep* Licht zu tun hat. Der Betrag des Elliptizitätswinkels von  $15.3^\circ$  bedeutet ein Achsenverhältnis von etwa 1:3.7

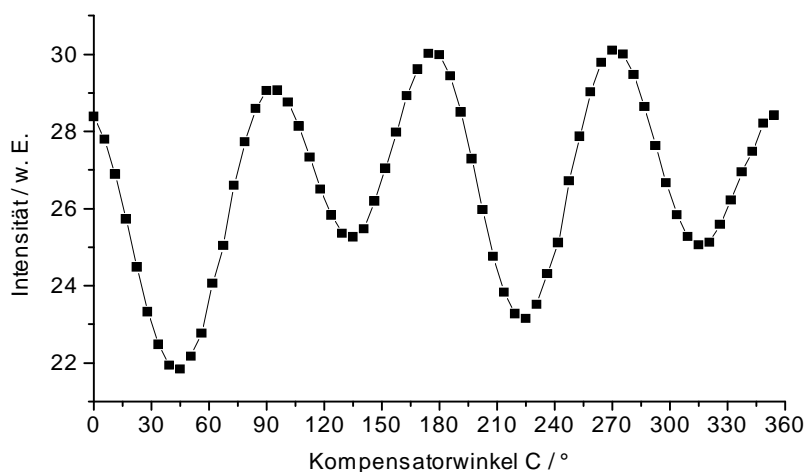
von kleiner zu großer Halbachse der Ellipse. Der Azimuthwinkel  $\varphi$ , der die Orientierung der großen Halbachse zur Vorzugsrichtung (X-Achse, s. Abb. 2.5 Kap. 2.5) ist nahe bei Null.

Bei der Interpretation der Daten ist zu berücksichtigen, daß die Probe eine Vorzugsachse besaß, die sich aus der Richtung der Bürstbehandlung der beiden PI-Schichten ergab, und diese so angeordnet wurde, daß sie mit der X-Achse zusammenfiel. Beachtet man außerdem, daß aufgrund der Bürstgeometrie die Bürstrichtung mit einer Toleranz von mindestens  $\pm 2^\circ$  behaftet ist, so bedeutet dies, daß die Bürstrichtung offenbar die Richtung der großen Hauptachse der Ellipse bestimmt. Der Absolutwert des Polarisationsgrades ist unter Berücksichtigung der Tatsache, daß man sich außerhalb des Gebietes der Selektivreflexion befindet, recht hoch und vergleichbar mit den von Stegemeyer et al. [1] durch Umrechnung der  $g_e$ -Werte (s. Kap. 2.7) für ähnliche Systeme erhaltenen Polarisationsgraden.

Die Emission von lep Fluoreszenzlicht in Zusammenhang mit der in 4.3.1.1 bestimmten Helizität einer d-Helix zeigt, daß sich außerhalb des Gebietes der Selektivreflexion offenbar Licht mit lep Polarisation leichter im Medium ausbreiten kann als rep. Ersteres tritt dann auch in das umgebende isotrope Medium aus. Dieses Verhalten entspricht dem zu erwartenden Verhalten des Systems bei Verwendung von Wellenlängen im Bereich der Selektivreflexion (Reflexion von rzp, Transmission von lzp bei einer d-Helix).

### 4.3.2.2 Oligomere Systeme

Die Meßbedingungen für das binäre System waren die gleichen wie für das niedermolekulare (4.3.2.1). Auch hier befindet man sich bei der Messung außerhalb des Gebietes der Selektivreflexion.



**Abb. 4.11** Polarimetrie-meßkurve für das System Oligosiloxan/DANS.

In Abb. 4.11 ist die aufgenommene Polarimetriekurve dargestellt. Der schon auf den ersten Blick deutlich werdende Unterschied im Verhältnis der Ordinatenlage der Kurve zu ihrer relativen Amplitudenhöhe läßt einen geringeren Polarisationsgrad erwarten.

Die Auswertung Meßwerte über die FFT liefert dann wieder die Polarisationsparameter:

$$\begin{aligned} P &= 4.6\% \\ \chi &= -15.9^\circ \\ \varphi &= 0.84^\circ \end{aligned}$$

Das emittierte Fluoreszenzlicht dieser Probe ist nur zu knapp 5% elliptisch polarisiert. Auch hier liegt wegen des negativen Vorzeichens der Elliptizität  $\chi$  Licht vor. Der Betrag des Elliptizitätswinkels von  $15.9^\circ$  liefert ein Achsenverhältnis von etwa 1:3.5. Die Orientierung der großen Ellipsenhalbachse zur Laborvorzugsrichtung ist auch hier wieder nahe bei Null.

Die auch hier nach den Betrachtungen in 4.3.2.1 aufgrund der Helizität (d-Helix) zu erwartende Emission von  $\chi$  Fluoreszenzlicht tritt tatsächlich auf. Gleichfalls wird man bei diesem System im Bereich der Selektivreflexion ein analoges Verhalten erwarten können. Zusätzlich zeigt sich, daß die Bürstrichtung des PIs wieder die Lage der großen Halbachse festlegt.

Der Vergleich der Eigenschaften beider Systeme unter dem Aspekt des Zusammenhangs von Helizität der Helix und Drehsinn des emittierten Lichtes mit Hilfe der in 2.7 dargestellten Theorie führt außerhalb des Gebietes der Selektivreflexion zu dem Ergebnis, daß das ÜDM des Emitters DANS längs der Molekülachse liegen sollte ( $g_e > 0 \wedge p > 0 \Rightarrow S_M > 0$ ). Dies ist aber in der Tat der Fall [11].

Außer den in der Diskussion unter 4.3.2.1 erwähnten Aspekten treten hier noch weitere hinzu, die dafür verantwortlich sind, daß der Polarisationsgrad recht gering ist. Dazu gehört die Tatsache, daß eine Ausbildung einer GJT sicherlich nach nur sehr langer Zeit vollständig erfolgt sein wird. Die hier verwendete Probe wurde eventuell nicht lang genug getempert. Auch die Präparation auf nur einem PI-beschichteten Substratglas anstelle einer doppeltbeschichteten Zelle wie im Falle des niedermolekularen ternären Systems bewirkt weniger starke äußere Randbedingungen, die für die Ausbildung einer GJT verantwortlich sind. Schließlich können auch thermische Effekte aufgrund der eingestrahlten Laserleistung in der Probe zu Fluktuationen und zu lokaler Aufhebung der Helixstruktur führen. Dies setzt den Polarisationsgrad herab. Die Wärmeleitfähigkeit des Oligomers ist viel geringer als die des niedermolekularen Systems, so daß sich leichter lokale Aufheizungen ergeben können.

Der für das Oligomersystem — nur ein solches bzw. ein polymeres System ist für eine potentielle Anwendung von Bedeutung — erreichte Polarisationsgrad ist zu gering, als daß er für eine Anwendung zur Diskussion stünde. Insgesamt ließe sich sicherlich ein viel höherer Polarisationsgrad bei solchen Systemen in Verbindung mit einer nahezu vollständigen zirkularen Polarisation des Fluoreszenzlichtes erreichen, wenn man im Gebiet der Selektivreflexion operierte. Dazu müßten die Ganghöhen des Systems noch verringert werden, indem man geeignete chemische Modifikationen durchführt.

Zur entscheidenden Frage, inwieweit derartige Systeme — oder allgemeiner cholesterische Netzwerksysteme [12] — für LED-Anwendungen geeignet sein können, läßt sich folgendes sagen:

- Wichtigste Voraussetzung ist zuallererst das Vorhandensein der geeigneten funktionsrelevanten physikalischen Eigenschaften, welche ein potentielles LED-System besitzen muß. Hierzu gehören neben den elektronischen Eigenschaften (Höhe der Injektionsbarrieren, Größe der Ladungsträgerbeweglichkeit, Lage der Emission, Quantenausbeute, chemische Stabilität, etc.) auch die leichte Verarbeitbarkeit und die notwendige thermische Belastbarkeit. Die Konzeption und chemische Darstellung

eines solchen Systems dürften aber in Zukunft keine prinzipiellen Schwierigkeiten bereiten.

- Weiterhin ist für das Funktionieren einer zirkular bzw. elliptisch polarisiert abstrahlenden LED, die bei vertretbaren Spannungen betrieben werden soll, die Größe der Ganghöhe von Bedeutung, insbesondere, wenn im Gebiet der Selektivreflexion gearbeitet werden soll. Nimmt man nämlich als maximal tolerierbare Größe für die Schichtdicke einer Emitterschicht den Wert  $d_{\max} = 200\text{--}400\text{nm}$  und berücksichtigt die Bedingung  $p \leq d$  für die Ganghöhe<sup>2</sup>, so läge man unter Annahme eines maximal denkbaren Wertes von  $n_{\max} = 2$  für den mittleren Brechungsindex bei einer Reflexionswellenlänge von  $\lambda_{\text{Refl}} = np = 400\text{--}800\text{nm}$ , also genau im relevanten Bereich der gewünschten Fluoreszenz- bzw. Elektrolumineszenzwellenlänge  $\lambda_{\text{Emission}}$ . Der große Vorteil von intrinsisch zirkular/elliptisch polarisiert emittierenden LED-Systemen gegenüber solchen, bei denen man zur Erzielung des gleichen Effektes eine herkömmliche LED in Verbindung mit einem Zirkularpolarisator verwendet, ist das Einsparen von elektrischer Leistung, da jeder Filter auch Lichtintensität schluckt. Außerdem hätte man es mit einem vom Aufbau und daher in der Herstellung prinzipiell einfacheren System zu tun.

## 4.4 Zusammenfassung

Cholesterische flüssigkristalline Oligomere (Oligosiloxane) als Wirtssysteme wurden im Hinblick auf mögliche Anwendungen in LEDs mit achiralen Fluoreszenzfarbstoffen als Gastmoleküle (DANS) gemischt, in Form einer GJT verglast und auf ihre Polarisationsseigenschaften in der Emission hin untersucht. Bei unpolarisierter Anregung der Farbstoffe zeigte das Fluoreszenzlicht aufgrund der Wechselwirkung mit dem helicalen Wirtssystem auch außerhalb des Gebietes der Selektivreflexion eine im allgemeinen elliptische Polarisation, wobei der Polarisationsgrad für das untersuchte System bei etwa 5% lag. Der Helixdrehsinn des Gast-Wirtssystems wurde ermittelt (d-Helix) und in Zusammenhang mit dem Drehsinn des emittierten elliptisch polarisierten Lichtes (lep) gebracht. Die Ergebnisse sind mit der von Stegemeyer et al. [1] aufgestellten Theorie konsistent.

Die zur Charakterisierung verwendete Meßmethode der Universalpolarimetrie läßt eine genauere Analyse des polarisierten Fluoreszenzlichtes cholesterischer Systeme zu als z. B. ein herkömmliches (z. B. von Stegemeyer et al. [1] beschriebenes) Verfahren. Bestimmen lassen sich der Polarisationsgrad, die Elliptizität, der Azimuth und der Drehsinn. Ein besonderer Vorteil der Polarimetriemethode ist ihre Schnelligkeit: 64 Datenpunkte kann man in ca. 60 Sekunden erhalten. Für schnell degradierende Proben können auch weniger Meßpunkte gewählt werden ohne wesentliche Information zu verlieren. Damit ist diese Methode eine wertvolle Ergänzung für die Vermessung von LEDs im Hinblick auf Polarisationsseigenschaften.

---

<sup>2</sup> Es sind Systeme bekannt mit minimalen Ganghöhen von 100nm [13].



# 5 Mehrschichtsysteme: Charakterisierung und Differenzierung mittels Röntgenreflektometrie

## 5.1 Allgemeines

Die Eigenschaften polymerer Leuchtdioden hängen nicht nur von den intrinsischen Größen der verwendeten Materialien ab, sondern auch von Faktoren wie der Schichtdicke des Polymerfilmes, dessen Rauigkeit, Homogenität und Porosität, von der inneren Morphologie des amorphen oder flüssigkristallinen Filmes oder von möglichen Ordnungsstrukturen der Chromophore innerhalb des Filmes. Es ist daher wünschenswert, eine möglichst zerstörungsfreie Methode zur Verfügung zu haben, die es erlaubt, genau diese Eigenschaften an einem LED-System untersuchen zu können. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Schichtdicken der einzelnen Filme in der Größenordnung von 10–200nm liegen. Hier bietet sich die Röntgenreflektometrie als Charakterisierungsmethode an, da sie zum einen zerstörungsfrei arbeitet und zum anderen die erforderliche Auflösung für Schichtdicken von bis zu 200nm liefert.

Diese Methode zum Studium von dünnen Filmen auf Substraten, die die Totalreflexion von Röntgenstrahlen ausnutzt, ist bereits 1931 von H. Kiessig [1–2] bei Nickelschichten auf Glassubstraten beschrieben worden, wurde jedoch erst in den letzten Jahren [3] zu einer Art Routinemethode ausgebaut. Bis dahin führte sie ein eher exotisches Dasein.

Kiessig zeigte, daß die Reflexion von Röntgenstrahlen mathematisch genauso behandelt werden kann, wie die von Licht, nämlich mittels der Fresnelschen Gleichungen. Diese Beschreibungsmöglichkeit beruht letztlich auf der Tatsache, daß man es eigentlich mit einer speziellen Form der Kleinwinkelstreuung zu tun hat, bei der der Streuvektor ( $Q$ ) betragsmäßig sehr klein ist. Damit werden auch alle Ausdrücke von zur Streuung beitragenden Atomen, die über die Phase  $Q \cdot r$  die Positionsinformation dieser Atome enthalten, klein, und man kann eine solche Positionsinformation vernachlässigen. So gesehen beruht das Meßprinzip auf der Tatsache, daß der Brechungsindex aller Elemente für Röntgenstrahlen im Wellenlängenbereich von 1Å geringfügig kleiner ist als eins

$$n = 1 - \delta - i\beta.$$

(Für Vakuum ist  $n = 1$  und in guter Näherung auch für Luft.)

Hierbei beschreiben  $\delta$  die Dispersion und  $\beta$  die Absorption eines Materials bei einer bestimmten Wellenlänge  $\lambda$  und stehen mit der Massendichte  $\rho_m$  (g/cm<sup>3</sup>), dem linearen Massenabsorptionskoeffizienten  $\mu$  (cm<sup>-1</sup>) und der atomaren Masse  $A$  (g) in folgendem Zusammenhang:

$$\beta = \mu\lambda/4\pi$$

$$\delta = \lambda^2/(2\pi) \cdot r_0 \cdot (f_0 + f') \cdot \rho_m / A.$$



Dabei ist  $r_0$  (cm) der klassischen Elektronenradius und der atomare Formfaktor  $f$  ist ganz allgemein komplex angesetzt als

$$f = f_0 + f' + if'',$$

um auch anomale Dispersion (Resonanzstreuung) zu berücksichtigen ( $f''$  geht in die Größe  $\beta$  ein).

Als Folge tritt (externe) Totalreflexion an einer Grenzschicht auf, wenn Röntgenstrahlen einfallen (Snelliussches Gesetz). Weil der Brechungsindex für die relevanten Wellenlängen sehr nahe bei eins ist ( $\delta$  und  $\beta$  sind positiv und liegen typischerweise bei  $< 10^{-5}$  für Metalle), erfolgt Totalreflexion unter sehr kleinen Winkeln der Größenordnung zehntel Grad.

Für den kritischen Winkel der Totalreflexion beim Übergang von Röntgenstrahlen aus einem Medium mit Index  $n_0$  ( $\delta_0, \beta_0$ ) in eines mit dem Index  $n_1$  ( $\delta_1, \beta_1$ ) gilt:

$$\theta_k = (2(\delta_1 - \delta_0))^{1/2}.$$

Dies bedeutet, daß für alle Einfallswinkel  $\theta_i < \theta_k$  die Reflektivität  $R$  (definiert als das Verhältnis von einfallender Intensität  $I_0$  zur reflektierten Intensität  $I_r$ ) zahlenmäßig gleich eins ist<sup>1</sup>.

Aus einem Reflektivitätsdiagramm ließe sich theoretisch direkt die Dichte  $\rho$  des entsprechenden Mediums (z. B. eines Filmes auf einem Substrat) mittels des kritischen Winkels ermitteln. Dies scheitert aber in der Praxis daran (s. auch die Meßkurven in Kapitel 5.4), daß dieser Winkel wegen Absorptionseffekten in der Probe verschmiert ist. Hier schafft aber eine Simulation bzw. ein Fit Abhilfe. Die real vorhandene Absorption in der Probe ist auch der Grund dafür, daß die Reflektivität nie den Wert eins erreicht.

Bei Einfallswinkeln, die geringfügig oberhalb des kritischen Winkels bei einem dünnen Film liegen (bei Polymeren typischerweise im Bereich von  $0.15^\circ$ – $0.20^\circ$ ), dringt ein Teil der Röntgenstrahlen in den Film ein und wird wiederum teilweise an der Grenzschicht zum Substrat hin reflektiert. Dieser und der an der Grenzschicht Luft/Film totalreflektierte Anteil interferieren miteinander und liefern bei Variation des Einfallswinkels Interferenzerscheinungen — genannt Kiessig–Oszillationen — bei denen der Abstand der Intensitätsmaxima charakteristisch ist für die Dicke des Filmes. Die Gleichung

$$\theta_m^2 = \theta_k^2 + \lambda^2/(4d^2) \cdot m^2$$

beschreibt die Lage des  $m^{\text{ten}}$  Interferenzmaximums als Funktion des kritischen Winkels der Totalreflexion bei gegebener Schichtdicke  $d$  (für einen dünnen Film, dessen Dichte kleiner ist als die des Substrates) und bietet die Möglichkeit der Bestimmung der Größe  $d$  anhand der Kurve  $I(\theta)$ .

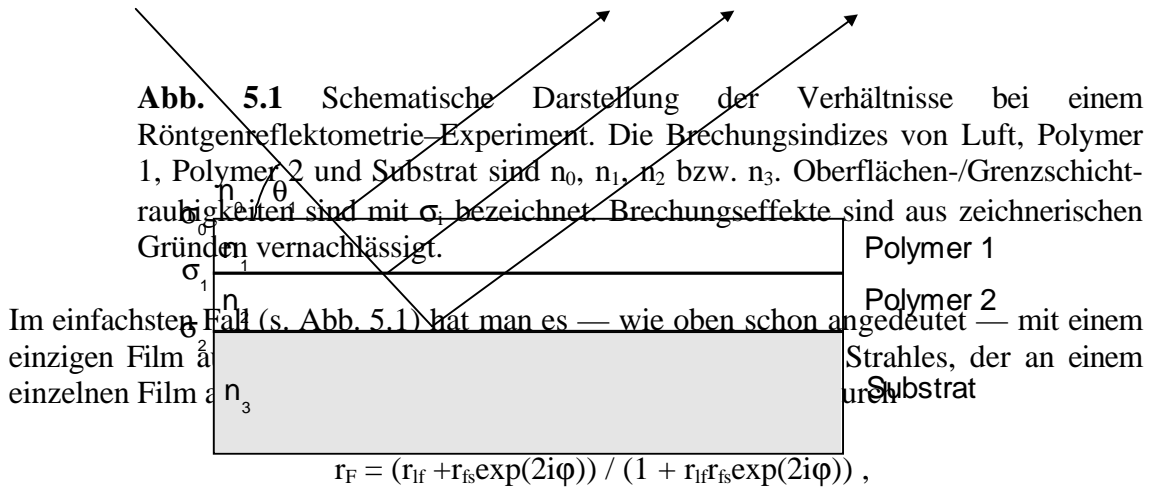
Generell gilt für alle Einfallswinkel  $\theta_i > \theta_k$ , daß der Wert der Reflektivität schnell nach dem Gesetz

$$R \propto 1/\theta_i^4$$

---

<sup>1</sup> Im Gegensatz zur Optik werden die Winkel nicht relativ zur Probennormalen, sondern relativ zur Oberfläche gemessen.

abfällt, die Kiessig-Oszillationen (falls eine zweite Grenzschicht vorhanden ist) also diesem Verlauf überlagert sind.



wobei  $r_{if}$  und  $r_{fs}$  die Fresnelamplituden nach Reflexion an der Grenzschicht Luft/Film bzw. Film/Substrat darstellen. Die Phase ist bestimmt durch

$$\phi = (2\pi/\lambda) \cdot d \cdot (n_s^2 - n_f^2 \cdot \cos^2 \theta_i)^{1/2}$$

und hier ist  $d$  wieder die Dicke des Filmes,  $n_f$  und  $n_s$  die Brechungsindizes der beiden Medien (s. Abb. 5.1),  $\theta_i$  der Einfallswinkel und  $\lambda$  die Wellenlänge der Röntgenstrahlung. Hieran läßt sich erkennen, daß bei geringer Schichtdicke eine geringe Frequenz der Kiessig-Oszillationen zu erwarten ist und umgekehrt.

Die eigentliche Abweichung des Brechungsindex bei Polymeren vom Wert eins ist sehr klein, weil die Absorptionskoeffizienten für Cu- $K_\alpha$ -Strahlung im Bereich

$$\delta = (3-5) \times 10^{-6} \quad \text{bzw.} \quad \beta = (0.1-1) \times 10^{-7}$$

liegen. Dies sind ein bis zwei Größenordnungen weniger als für Metalle (s.o.) und liegt u. a. an der geringeren Elektronendichte der Polymere.

Den Fall mehrerer Schichten auf einem Substrat hat zuerst Parrat 1954 theoretisch unter Verwendung von Rekursionsformeln behandelt [4]. In einem solchen Mehrschichtfall erhält man zusätzliche Modulationen (also zusätzliche Oszillationsfrequenzen) in der Amplitude  $r_F$ , aus denen man dann im Prinzip ebenfalls die Einzelschichtdicken extrahieren kann. Die einzige Bedingung hierfür ist, daß die verschiedenen Schichten sich in ihrer Dichte unterscheiden sollten, wobei der Dichteunterschied aber auch nicht zu stark sein darf, da hierdurch bestimmte Charakteristika wiederum überdeckt werden können (s.w.u.).

Alles bisher gesagte galt unter der Voraussetzung, daß man es mit rein spiegelnder (spekulärer) Reflexion zu tun hat, die Grenzfläche also ideal glatt ist. Oberflächenrauhigkeiten der Filme in den Grenzschichten bewirken eine Dämpfung der reflektierten Intensität (d. h. der Modulationen). Genauer gesagt resultiert eine Abschwächung der gespiegelten (spekulären) Intensität und es erfolgt vermehrt diffuse (nicht-spekuläre) Reflexion bei Winkeln  $\theta_r \neq \theta_i$ .

Diesen Fall behandelt man theoretisch am besten mittels der Distorted Wave Born Approximation. Diese Methode kombiniert die dynamische Behandlung der Reflexion an

glatten Grenzflächen (Fresnel–Reflektivität, Parratt–Formalismus) mit einer störungstheoretischen Beschreibung der Streuung an den Grenzflächenrauigkeiten [5–6].

Die für die Auswertung der Messungen in dieser Arbeit verwendete Software verfährt nach dieser Methode, berücksichtigt jedoch noch keine Mehrfachstreuung. Hierzu gibt es aber seit kurzem auch theoretische Abhandlungen [7]. Ähnlich wie bei der Röntgenweitwinkelstreuung, bei der unter Hinzunahme von thermischer verursachter Bewegung der Atome ein Debye–Waller–Faktor zu einer exponentiellen Verringerung der Peakintensitäten führt, hat man auch im Falle von Mehrfachstreuung eine Dämpfung in Form einer Gaußfunktion (wenn man gaußsche Rauigkeit, beschrieben durch die Größe  $\sigma$ , annimmt):

$$^{\text{rauh}}R_F(\theta) = ^{\text{glatt}}R_F(\theta) \cdot \exp(-Q_z^2 \sigma^2).$$

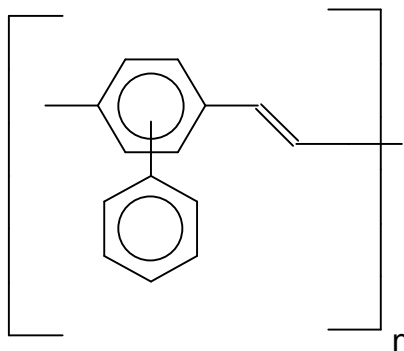
Betrachtet man unter diesen Umständen den Fall einer Polymerschicht der Dicke  $d_P$ , Dichte  $\rho_P$  und der Rauigkeit  $\sigma_P$  auf einem Substrat der Dichte  $\rho_S$  und der Rauigkeit  $\sigma_S$ , so erhält man (in kinematischer Näherung) für die Reflektivität [8]

$$R = 16\pi^2/Q_z^4(\rho_1^2 \exp(-Q_z^2 \sigma_1^2) + (\rho_1 - \rho_2)^2 \exp(-Q_z^2 \sigma_2^2) + 2\rho_1(\rho_2 - \rho_1) \exp(-Q_z^2 (\sigma_1^2 + \sigma_2^2)/2) \cos(Q_z d))$$

( $Q_z$  ist die allein auftretende z–Komponente des Streuvektors  $\underline{Q}$ ). Hieran erkennt man deutlich, daß die in dem zugehörigen Reflektivitätsdiagramm auftretenden Kiessig–Oszillationen von dem Term  $\cos(Q_z d)$  herrühren.

## 5.2 Substanzen und Materialien

Als Substrate für die Reflektometriemessungen kamen auf eine Größe von 2.5cm×2cm geschnittene, mit ITO beschichtete Glasplättchen der Firma Balzers/Liechtenstein zur Anwendung (s. Kap. 3). Für einen Teil der Messungen wurden einige dieser Substrate zur vollständigen Ablösung der ITO–Schicht nach Herstellerangaben mit einer Mischung aus Aqua dest./HCl/Salpetersäure im Verhältnis 150:25:1 bei Raumtemperatur 60 Sekunden behandelt.



**Abb. 5.2** Chemische Struktur der verwendeten Substanz PPPV.

Als Substanz für die aktive LED-Schicht wurde ein Blendsystem aus dem Emitter PPPV (Poly-para-phenyl-phenylenvinyl) [9] und der Matrix PSu (Polysulfon) im Mischungsverhältnis 20:80 gewählt (s. Abb. 5.2). Für das Spincoating wurde eine einprozentige (w) Lösung in Chloroform angesetzt.

## 5.3 Experimentelles

### 5.3.1 Probenpräparation und Probenparameter

Aufgrund der hohen Empfindlichkeit der verwendeten Methode war sicherzustellen, daß die Substrate, auf welche die jeweiligen Filme aufzubringen waren, nicht mit (z. B. organischen) Adsorbatschichten verunreinigt waren. Deshalb wurden die Plättchen außer auf die bereits beschriebene übliche Art und Weise der Reinigung noch zusätzlich mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Peroxid behandelt.

Die Substrate wurden über Spincoating mit den Polymerfilmen beschichtet und anschließend im Aufdampfverfahren unter Hochvakuum flächendeckend mit einer Aluminiumelektrode versehen. Zur Kontrolle der Schichtdicken wurden an den Polymerfilmen sowie der Elektrode Profilometermessungen durchgeführt, und zusätzlich war während des Aufdampfens des Aluminiums ein Schwingquarzmonitor im Einsatz.

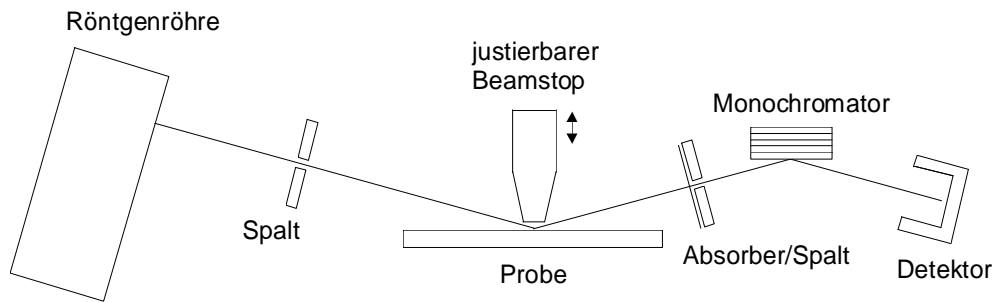
Die Dichte der verschiedenen Polymere wurde im Fall des Polysulfons der Literatur entnommen und im Fall des PPV und des PPPV experimentell mittels der Schwebemethode bzw. mittels Pyknometrie bestimmt. Da die frisch konvertierten CVD-PPV-Filme oft noch durch anhängende Luftbläschen einen zusätzlichen Auftrieb und damit eine Verfälschung des Dichtewertes geliefert hätten, wurden sie vor der Messung unter Vakuum entgast.

Als Substrate wurde Glas bzw. mit ITO beschichtetes Glas der Firma Balzers verwendet. Um für die späteren Simulationen die chemische Zusammensetzung des ITOs zu erhalten, wurde diese mittels der Elektronenstrahlmikroanalyse zu 78%  $\text{In}_2\text{O}_3$  und 22%  $\text{SnO}_2$  ermittelt. Die Herstellung der Polymerschichten erfolgte wieder mittels Spincoating. Anschließend wurde als Kathode Aluminium unter Hochvakuum in verschiedenen Schichtdicken aufgedampft.

### 5.3.2 Meßbedingungen

Die Reflektometriemessungen wurden an einem Siemens D5000 Diffraktometer durchgeführt. Hierzu wurde ein spezielles Reflektometriemodul eingebaut (s. Abb. 5.3), bei der die Proben derart im Primärstrahl positioniert werden können, daß der Einfallswinkel auf  $0.001^\circ$  reproduzierbar einstellbar bleibt. Die Kollimation des

Primärstrahles erfolgt dabei mittels einer justierbaren Messerblende direkt oberhalb der Probe.



**Abb. 5.3** Schematische Darstellung des verwendeten Aufbaus für die Reflektometriemessungen.

Die reflektierte Intensität wurde innerhalb eines Winkelbereiches von  $2\theta = 0^\circ$  bis  $7^\circ$  mit unterschiedlicher Schrittweite von  $0.005^\circ$  bis zu  $0.02^\circ$  detektiert. Die Selektion der  $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung erfolgte mittels eines gebogenen Quarzmonochromators im Detektionsstrahlengang. Je nach zu erwartender Filmdicke wurden Blenden mit Aperturen im Bereich von 0.05mm bis 1mm verwendet. Unter diesen Bedingungen betrug die experimentell bestimmte Primärstrahldivergenz  $0.005^\circ$  bis  $0.02^\circ$ . Aus softwaretechnischen Gründen mußte die Detektion der reflektierten Intensität getrennt in zwei Winkelbereichen mit verschiedenen Meßparametern (Röhrenleistung und Integrationszeit) erfolgen; anschließend wurde für die Auswertung wieder reskaliert auf gleiche Bedingungen und ein einziges Winkelintervall. Die minimal akkumulierte Zahl der Ereignisse (counts) im Ausläufer der Kurven (große Winkel) betrug nie weniger als 200. Die dem Röntgenstrahl ausgesetzte Probenfläche betrug ca.  $2\text{cm}^2$ .

Mit dem Programm REFSIM (Siemens, Vers. 1.0) wurden die Reflektometriekurven simuliert bzw. gefittet. Zu diesem Zweck wurden die aus Datenbanken verfügbaren Standarddichten und Standardbrechungsindizes für die Substrate verwendet. Im Fall der Polymere wurden die Brechungsindizes aus den Datenbankenwerten für die konstituierenden chemischen Elemente unter Berücksichtigung der jeweiligen Zusammensetzung errechnet.

Beim Fit der Meßkurven (Refinement) wurde das Verfahren des “Simulated Annealing”<sup>2</sup> verwendet. Dieses Verfahren ist bekannt als ein Algorithmus, der auch wieder aus gerade gefundenen lokalen Minima herausfindet und somit nicht sehr häufig mit falschen Lösungen aufwartet. Am Anfang eines Refinement-Prozesses ist zwar die Wahrscheinlichkeit für die Annahme einer “schlechten Lösung” recht hoch, jedoch sinkt die Annahmewahrscheinlichkeit für derartige Lösungen mit steigender Rechenzeit, bis zum Ende hin praktisch nur noch Verbesserungen des aktuellen Wertes akzeptiert werden. Das Programm, das dieses Verfahren benutzt, verschafft sich sozusagen anfänglich ein “Gefühl” dafür, wo mögliche Lösungen liegen könnten, kann dann während des Fits zunächst durchaus weit von einer guten Lösung entfernt sein, kommt dann aber schließlich wieder zu dieser zurück oder findet gar noch eine bessere.

<sup>2</sup> Der Name kommt von dem Vergleich mit dem Verhalten von Atomen in einer Schmelze während des Abkühlens, bei der die Position eines Atoms bei hohen Temperaturen ständig wechselt und die Wahrscheinlichkeit für einen Positionswechsel mit sinkender Temperatur und steigender Verfestigung kleiner wird.

### **5.3.3 Anmerkungen zu Experiment und Simulation**

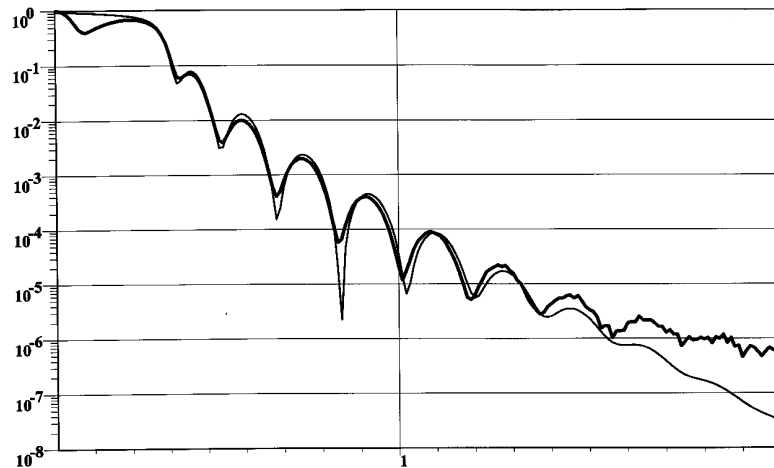
Beim Vergleich der gemessenen Kurven mit den gefitteten bzw. den simulierten Kurven, wie er weiter unten häufig gezogen wird, ist folgendes zu beachten:

Die Simulations– bzw. Fitkurven zeichnen sich i. a. durch eine Reihe von scharfen Strukturen und Verläufen aus, die jedoch im Falle der registrierten Meßkurven verschmiert und somit meistens nicht erkennbar sind. Dies liegt einerseits an den Eigenschaften realer Oberflächen wie Rauigkeit und Inhomogenitäten in der Dichteverteilung und andererseits auch an den vorgegebenen experimentellen Bedingungen im Sinne einer nicht perfekten Justierung des Reflektometriemoduls oder auch aufgrund endlicher Intensität. Von großer Bedeutung sind in diesem Zusammenhang auch der Beitrag der Untergrundfluktuationen, der thermischen diffusen Streuung und der Verschmierung der Intensität durch Kollimationsblenden [10].

## **5.4 Ergebnisse und Diskussion**

### **5.4.1 Substrat und ITO**

Zunächst wurden — vor allem auch wegen der Frage der Rauigkeit der für den Diodenbau verwendeten ITO/Substrat-Plättchen — Reflexionskurven für das System Glas bzw. Glas/ITO aufgenommen. Letzteren Fall zeigt Abb. 5.4.



**Abb. 5.4** Reflektometriemeßkurve (dicke Linie) und Simulationskurve (dünne Linie) für ITO-beschichtetes Glas.

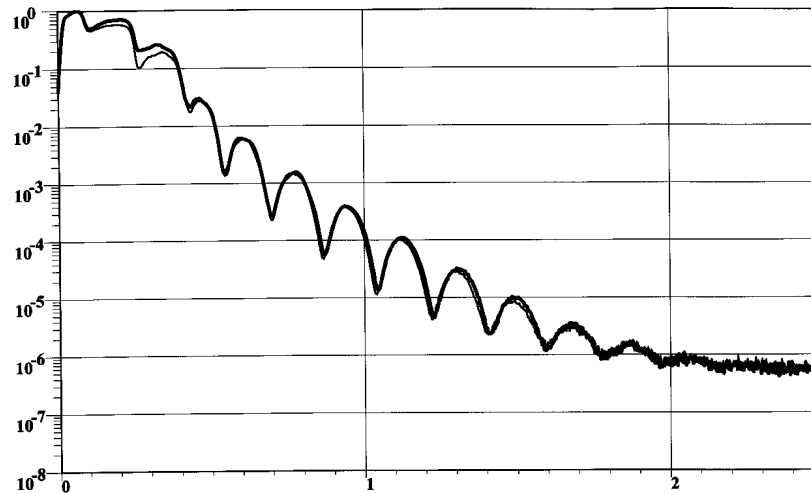
Anhand der ebenfalls gezeigten Fitkurve lassen sich die geometrischen Parameter dieser Substratsysteme ermitteln.

Es ergab sich für die ITO-Chargen eine Schichtdicke von  $(23 \pm 1.5)\text{nm}$ , die sehr gut mit der vom Hersteller angegebenen Spezifikation von 25nm (Balcatron Z10) übereinstimmt (Hersteller gibt keine Toleranzbreite an). Außerdem resultiert eine mittlere Rauigkeit des Glassubstrates von  $(2 \pm 0.5)\text{nm}$  und eine noch geringere Rauigkeit der ITO-Schicht von nur  $(1.0 \pm 0.4)\text{nm}$ . Diese Werte stimmen gut mit denjenigen aus Profilometermessungen überein, wenn entsprechende Filter (Hochpaß) und Cut-off-Wellenlängen ( $100\mu\text{m}$ ) eingesetzt werden, um Rauschen zu unterdrücken.

Die in der Meßkurve auftretenden stark ausgeprägten und relativ weit auseinanderliegenden Kiessig-Oszillationen werden durch die im Vergleich zum Substrat ( $\rho = 2.48\text{g/cm}^3$ ) hohe Dichte der ITO-Schicht ( $\rho = 7\text{g/cm}^3$ ) verursacht. Damit liegt die Dichte der ITO-Schicht höher als die des später zur Verwendung kommenden Aluminiums und auch wesentlich höher als die der verwendeten Polymerfilme. Die sich hieraus ergebenden Konsequenzen werden weiter unten diskutiert (5.4.2).

### 5.4.2 Monoschicht-LED mit ITO-Elektrode

Der nächste Schritt in der Analyse und Charakterisierung von LED-Systemen mittels Röntgenreflektometrie bestand in der Vermessung einer Anordnung bestehend aus einem ITO-Substrat, einem typischen aktiven, hierauf aufgeschleuderten Polymerfilm (PPPv/PSu) und einer anschließend aufgedampften Aluminiumelektrode.



**Abb. 5.5** Reflektometriemeßkurven einer Sandwich-Anordnung aus Glas+ITO+ PPPV/ PSu(40nm)+Al-Elektrode (dicke Linie) bzw. Glas+ITO+PPPV/ PSu(50nm)+Al-Elektrode (dünne Linie).

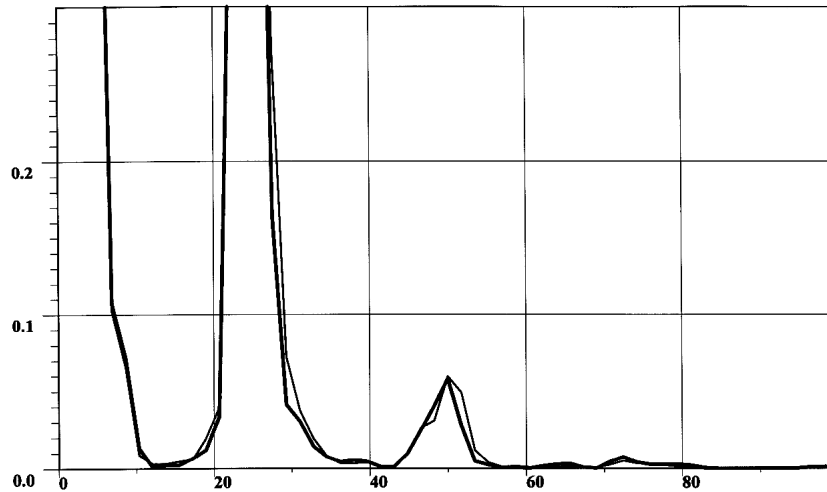
Abb. 5.5 zeigt zwei repräsentative Beispiele von Reflektometriekurven, die an einer solchen Sandwich-Anordnung aufgenommen wurden. Hierbei handelt es sich um Schichtanordnungen, bei denen die Dicke des Polymerfilmes 40nm bzw. 50nm betrug. Das Hauptcharakteristikum dieser Kurven sind die periodischen Modulationen der Intensität bei kleinen Winkeln, wobei hier typischerweise nicht mehr als 10–12 Perioden für diese Proben bei gegebenen Meßbedingungen beobachtet werden.

Als sehr hilfreich bei der Interpretation der Reflektometriekurven erweist sich aufgrund der Quasiperiodizität im Verlauf der Intensitäten eine Fourieranalyse der Daten. Das Anwendung einer Fast Fourier Transformation (FFT) läßt die Kurven in neuem Licht erscheinen.

Physikalisch gesehen liefert die FFT der gemessenen Intensitäten die Paar-korrelationsfunktion im Raum, also die Autokorrelationsfunktion der Elektronendichteverteilung längs der Oberflächennormalen der Probe (dies entspricht der Pattersonfunktion in der Kristallographie). Dies bedeutet, daß hierbei auftretende Peaks Elektronendichtemodulationen mit den entsprechenden Periodizitäten oder in diesem Fall mit den Schichtdicken der Einzelschichten anzeigen. Aufgrund des bekannten Phasenproblems beim Übergang von Amplituden zu Intensitäten ist die vollständige Extraktion der Elektronendichteverteilung und somit der Einzelschichtdicken im System nicht möglich. Ist das System jedoch "kompatibel" (i. S. v. Kap. 5.4.4) aufgebaut, so läßt sich eine sehr deutliche Korrespondenz zwischen der Lage der FFT-Kurven-Peaks und den Einzelschichtdicken herstellen.

Da mit unabhängigen Methoden die Dicke der jeweiligen Einzelschichten bereits bestimmt worden war, konnte eine solche Korrespondenz leicht nachgewiesen werden. Dies geschah zum einen mittels experimenteller Daten und zum anderen mittels geeigneter Simulationen anhand eines Satzes verschiedener Sandwich-Anordnungen mit definierter, variabler Dicke der Polymer- und der Aluminiumschicht. Hieraus ließ sich nun leicht die Herkunft der verschiedenen Peaks in den FFT-Kurven feststellen.





**Abb. 5.6** Fouriertransformationen der in Abb. 5.5 dargestellten Meßkurven (40nm: dünne Linie, 50nm: dicke Linie).

Die Fouriertransformationen der reflektierten Intensitäten aus Abb. 5.5 sind in Abb. 5.6 dargestellt. Der stärkste Peak (außer dem systemimmanent immer auftretenden Peak für  $x = 0$ ) erscheint bei 24nm und entspricht der Dicke der ITO-Schicht. Zusätzlich erkennt man im Diagramm das Auftreten von weiteren harmonischen Anteilen dieser Schicht bei 50nm und 73nm. Die Anwesenheit der Polymerschicht ( $\approx 40$  bzw.  $\approx 50$ nm) sowie die der Aluminiumschicht (ebenfalls  $\approx 50$ nm) manifestiert sich einerseits in einem deutlichen Beitrag zum zweiten, kleineren Peak, der dadurch eine Verschiebung von 48nm nach etwa 50–52nm erfährt, und andererseits in einem recht schwachen Beitrag bei  $\approx 65$ nm (dies entspricht der Dicke der ITO-Schicht und des Polymerfilmes zusammen) sowie bei  $\approx 80$ nm (entspricht Al + Polymer). Diese Charakteristika verschieben sich für die dickere Polymerschicht zu höheren Abständen im FFT-Diagramm.

Eine Simulation der Reflektometriedaten für ein analog aufgebautes Sandwich liefert im wesentlichen alle beschriebenen Charakteristika, jedoch bleibt ein Fitversuch der Meßkurve und damit eine Parameterverfeinerung aufgrund des extrem starken ITO-Reflexionsanteils des Systems ein Problem der Eindeutigkeit. Bereits eine einfache Abschätzung zeigt, daß aufgrund der Dichteverhältnisse von ITO, Aluminium und Polymeren mehr als 70% der reflektierten integralen Intensität von der ITO-Schicht herrührt, und daß ihr Reflexionsbeitrag die Intensitäten im Kleinwinkelbereich dominiert. Damit wird offensichtlich, daß das Kernproblem bei der detaillierten quantitativen Analyse einer LED-Schichtstruktur mittels Röntgenreflektometrie in dem starken Beitrag der ITO-Schicht liegt, der eine vollständige Charakterisierung des Anteils von Polymerfilm und Aluminiumschicht schwierig, wenn nicht gar unmöglich macht.

Abhilfe liefert hier die Verwendung eines leitfähigen Polymers als Elektrode an Stelle des ITOs. Das einfachste Beispiel wäre Polyanilin (s. Kap. 5.4.3).

### 5.4.3 Modellsysteme mit Polymer-Elektrode

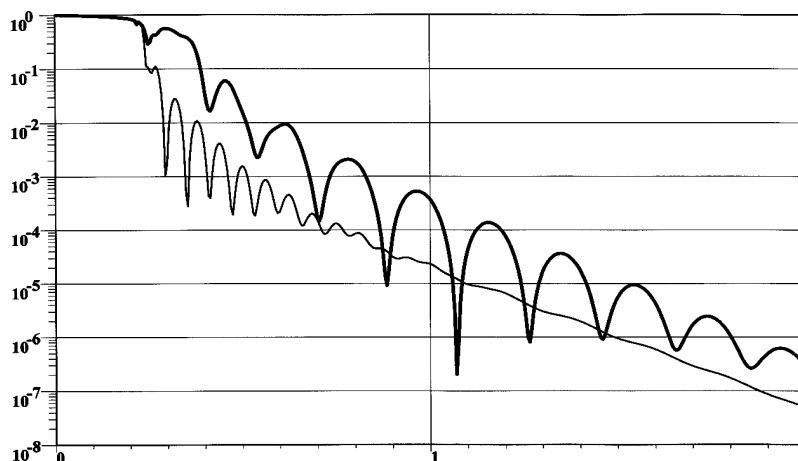
Die in Kapitel 5.4.2 geschilderte Problematik des starken ITO-Reflexionsanteils stellt sich nicht mehr bei Systemen mit einer Polymerelektrode wie z. B. Polyanilin anstelle der ITO-Elektrode, da in diesem Fall die Dichte des Polymers im Vergleich zur Dichte des ITOs wesentlich kleiner ist. Es zeigt sich, daß es im Falle einer solchen — bis auf das Aluminium — vollständigen Polymeranordnung sogar möglich ist, komplexere Schicht-

systeme, d. h. auch Multischichtsysteme zu untersuchen und die Einzelbeiträge — unter bestimmten Voraussetzungen — zu trennen.

### 5.4.3.1 Monoschicht-LEDs

Um zu untersuchen, ob die Methode prinzipiell geeignet ist, LED-Systeme mit Polymerelektrode zu charakterisieren, wurden zunächst Simulationen an entsprechend aufgebauten Anordnungen durchgeführt. Hierbei wurde wieder die Sandwichstruktur Glas/Polymerelektrode/aktives Polymer/Aluminiumelektrode zugrunde gelegt. Die Anodenschichtdicke (ITO und Polyanilin) betrug dabei 21.9nm, der aktive Polymerfilm hatte eine Dicke von 47nm und die Aluminiumschichtdicke war 42.5nm.

Das Ersetzen der ITO-Elektrode durch eine Polymer-Elektrode mit einer Dichte im Bereich  $(1-2)\text{g/cm}^3$  äußert sich in einer auffälligen Reduzierung des Reflexionsbeitrages dieser Schicht. Im Falle des hier gewählten Polyanilins mit seiner Dichte von  $1.29\text{g/cm}^3$  zeigt sich bereits im Reflektivitätsdiagramm der Anordnung ein sichtbarer Unterschied (Abb. 5.7).

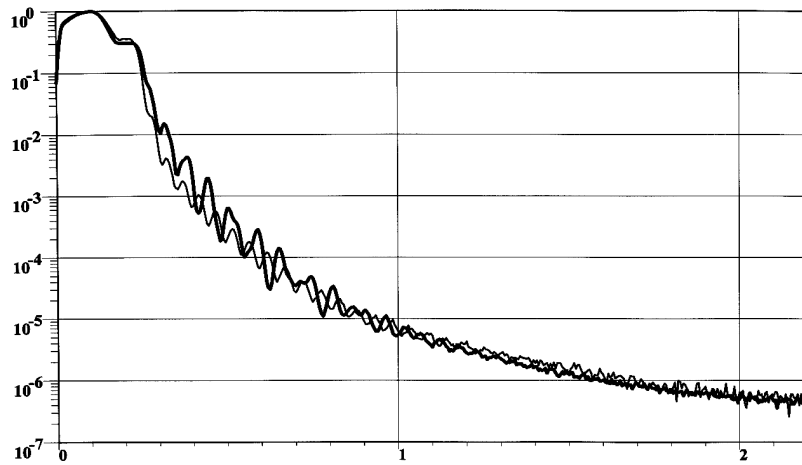


**Abb. 5.7** Simulationskurven für ein Sandwich-System mit ITO-Elektrode (dicke Linie) bzw. Polymer-Elektrode (Dichte  $1.29\text{g/cm}^3$ , dünne Linie). In beiden Fällen hatten die Elektroden eine Dicke von 21.9nm, der Polymerfilm war 47nm dick und die Al-Elektrode 42.5nm.

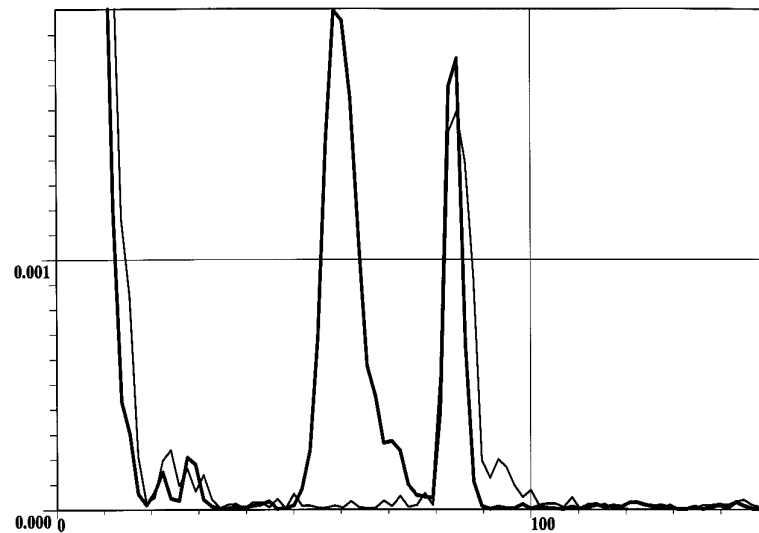
Im Vergleich zum ITO-System erkennt man, daß die sonst vorhandenen, stark ausgeprägten Kiessig-Modulationen nun ersetzt sind durch recht schwache Oszillationen gleicher Periodizität. Zusätzlich zeigt sich im Winkelbereich von etwa  $0.25^\circ$  bis  $1^\circ$  eine Reihe von Oszillationen kleinerer Periodenlänge, die der Kombination der Polymer- und Aluminiumschichten entsprechen.

Die experimentelle Verifikation des oben geschilderten Sachverhaltes erfolgte daraufhin anhand einer Modelldiode, die folgendermaßen aufgebaut war. Nach Entfernen der ITO-Schicht auf dem Glassubstrat wurde als Modellsystem für eine leitfähige Polymerelektrode PPV aus der Gasphase (CVD) aufgebracht. Das gewählte Polymer hat zum einen den Vorteil, daß es nach Konvertierung chemisch inert ist und damit bei nachfolgenden Spincoat-Prozessen nicht mehr angelöst werden kann. Zum anderen besitzt es eine Dichte, die der eines realen leitfähigen Polymers wie Polyanilin entspricht. Auf diese "Elektrodenschicht" konnte dann die eigentliche, aktive Polymerschicht

(wiederum das bereits verwendete Blend aus PPPV/PSu) mittels Spincoating aufgebracht werden.



**Abb. 5.8** Reflektometriemeßkurven eines Systems aus einer PPV-Schicht und einer PPPV/PSu-Schicht ohne (dünne Linie) bzw. mit Al-Elektrode (dicke Linie).



**Abb. 5.9** Fouriertransformationen der in Abb. 5.8 dargestellten Meßkurven (ohne Al-Elektrode: dünne Linie, mit Al-Elektrode: dicke Linie).

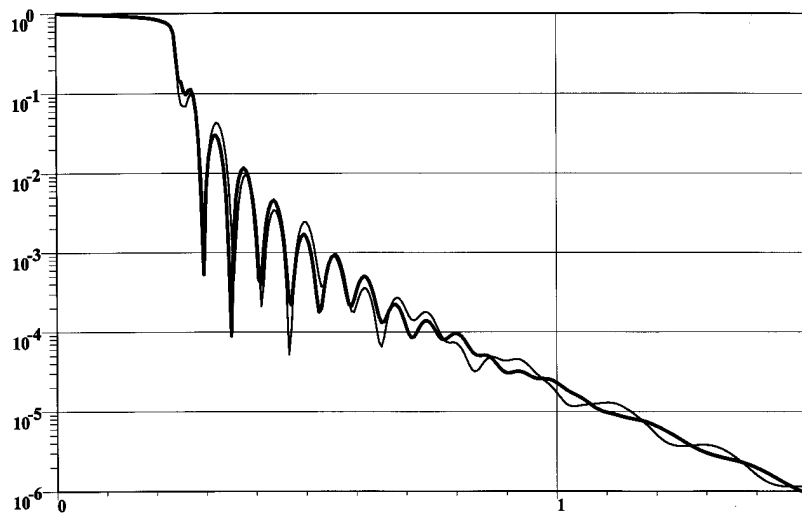
Untersucht wurde das System zuerst in dieser Form, d. h. noch ohne Aluminiumelektrode, und daraufhin auch mit nachträglich aufgedampfter Elektrode. Mit diesem Verfahren sind die Einzelbeiträge leichter zuzuordnen. Beide Fälle sind im Reflektivitätsdiagramm (Abb. 5.8) und im zugehörigen FFT-Diagramm (Abb. 5.9) zu sehen.

Letzteres offenbart recht deutlich alle auftretenden Schichtdicken: PPV mit 24nm, PPPV/PSu mit 83nm und Al mit 60nm. Unter den gegebenen Bedingungen kann man aus den Reflektometriedaten also rückschließen auf die Schichtparameter des Diodensystems (Zur Trennbarkeit der Informationen in Abhängigkeit von den einzelnen Polymerdichten s. Kap. 5.4.3.2).

### 5.4.3.2 Mehrschicht-LEDs

Wie bereits in Kapitel 2.1 dargelegt, können Mehrschichtdiodensysteme entscheidende Vorteile bei den Leistungsmerkmalen gegenüber Einschichtsystemen besitzen. Eine Methode wie die Röntgenreflektometrie auch bei solchen Systemen zur Hand zu haben, wäre höchst wünschenswert. Nach dem Vorangegangenen stellt sich also die Frage, in wie weit und unter welchen Bedingungen mehrere Polymerschichten in einem entsprechenden System noch mit dieser Methode zu erkennen sind.

Als Grundlage der Simulationen wurde ein Schichtsystem gewählt, daß aus einer Polymerelektrode (Polyanilin) der Dicke 21.9nm, einer (Monoschicht) oder zwei (Doppelschicht) aktiven Polymerschichten der Dicken 48nm bzw. je 23nm und einer Aluminiumelektrode der Stärke 42.5nm bestand.

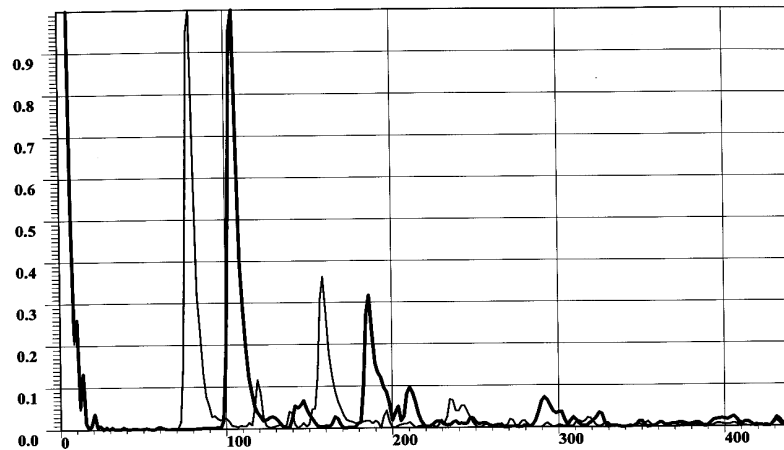


**Abb. 5.10** Simulationskurven für ein Sandwich-System mit einer 21.9nm dicken Polymer-Elektrode ( $1.29\text{g/cm}^3$ ), einer Al-Elektrode von 42.5nm Dicke und einem (dicke Linie) bzw. zwei Polymerfilmen (dünne Linie) mit den Parametern ( $48\text{nm}/0.9\text{g/cm}^3$ ) bzw. ( $23\text{nm}/0.9\text{g/cm}^3$ )+(23nm/ $1.4\text{g/cm}^3$ ).

Die Dichten der aktiven Polymere im Fall der Doppelschicht wurden zu  $0.9\text{g/cm}^3$  und  $1.4\text{g/cm}^3$  gewählt. Die sich ergebenden Reflexivitätskurven für den Mono- und den Doppelschichtfall weisen im Kleinwinkelbereich nur geringe Änderungen auf (Abb. 5.10), bei größeren Winkeln jedoch zeigt sich beim Doppelschichtsystem eine deutliche Umverteilung der Intensitätsmodulationen im Vergleich zum Monoschichtsystem. Die Lage der Maxima der Kiessig-Oszillationen verändert sich im Doppelschichtfall ausreichend stark, so daß dieser Shift unter den beschriebenen Bedingungen sogar bei Anwesenheit von störenden Einflüssen (zusätzliches Rauschen, Untergrund) noch detektierbar bleibt.

Weitere Simulationen an einer Reihe von Multilayersystemen mit Polymeren verschiedener Dichte zeigen, daß vom Untergrund differenzierbare Modulationen beobachtbar bleiben bis hinunter zu einer Mindestdichtedifferenz der beiden Polymere von 20%.

Wie deutlich eine Trennung der einzelnen Schichten und somit eine Analyse eines derartigen Systems mit vier Einzelschichten, von denen allein drei polymerer Natur sind, möglich ist, zeigt Abb. 5.11.



**Abb. 5.11** Simulierte Fouriertransformationen zweier Anordnungen aus Filmen verschiedener Dicken: erste Elektrodenschicht und erste Polymerschicht mit je 20nm, zweite Polymerschicht mit 40nm und Al-Schicht mit 75nm (dünne Linie) bzw. 100nm (dicke Linie).

Die hier durchgeführte Simulation erfolgte an einem System mit einer 20nm starken Polymer-Elektrodenschicht ( $\rho = 1.29\text{g/cm}^3$ ), einer zweiten Polymerschicht der Dicke 20nm ( $\rho = 1.4\text{g/cm}^3$ ), einer dritten Polymerschicht mit 40nm ( $\rho = 0.9\text{g/cm}^3$ ) und einer Aluminiumelektrode als letzte Schicht mit der Dicke 75nm. Zum Zwecke der leichteren Zuordnung wurde zusätzlich die Reflektivität an einem System simuliert, das bis auf die Dicke der Aluminiumschicht identisch war mit dem gerade beschriebenen: diese betrug 100nm. Für die Simulation wurden sehr scharfe Grenzflächen angenommen (Rauigkeit wenige zehntel nm). In der Abbildung sind nur die FFT-Kurven für beide Fälle dargestellt. Ausgesprochen gut lassen sich hierbei die Einzelschichten bei 20nm, 40nm und 75nm bzw. 100nm zuordnen. Auch die Gesamtschichtdicke taucht bei 155nm bzw. bei 180nm als Peak im FFT-Diagramm auf. Dies zeigt also deutlich, daß eine reflektometrische Analyse auch bei einem komplexeren Aufbau eines Schichtsystems die Charakteristika der Einzelkomponenten enthüllen kann.

#### 5.4.4 Potential und Grenzen der Methode

Die in den vorangegangenen Unterkapiteln beschriebenen Beispiele zeigen nur einen Teil des Potentials der Röntgenreflektometrie als zerstörungsfreie Sondenmethode für LED-Anordnungen. Die Methode ist wegen der Größenordnung der benutzten Wellenlänge wesentlich genauer als jede andere Methode (ausgenommen die Rastertunnelmikroskopie und die hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie, zu denen sie in gewisser Weise als komplementär angesehen werden kann), vorausgesetzt man hat hinreichend monochromatisiert, kollimiert und justiert.

Die Fähigkeit der Methode bezüglich der Ermittlung von Dicken, Dichtewerten und Rauigkeitsgrößen der beteiligten Einzelschichten ist schon dargelegt worden. Zusätzlich können Aussagen zur inneren Struktur bzw. zur Morphologie der beteiligten Filme sowie auch zu deren eventuellen Änderungen unter Betriebsbedingungen gemacht werden.

Aufgrund von innerer Ordnung in einem flüssigkristallinen Film einer derartigen Diode auftretende Bragg–Peaks sind bereits reflektometrisch gemessen worden [11].

Kenntnisse über die Qualität der Elektroden-schichten sind im Hinblick auf die physikalischen Eigenschaften (Leistungsmerkmale) einer solchen Diode von großer Bedeutung. Dies betrifft in erster Linie die aufgedampfte Kathodenschicht, da sie je nach Aufdampfbedingungen, Betriebsart, Lagerungszeit und Umgebungsatmosphäre unterschiedliche Eigenschaften aufweisen kann. Eine Untersuchung im Hinblick auf Homogenität, Porosität, Oxidationsgrad, und Oxidationsprofil mittels der Röntgenreflektometrie sollte nach dem oben genannten prinzipiell möglich sein, und dies sogar als in-situ–Untersuchung während des Betriebes. Dadurch könnte der Einfluß verschiedener Parameter auch zeitabhängig studiert werden. Es ist nämlich zu erwarten, daß eine frisch aufgedampfte Metallelektrode, wie z.B. Aluminium, keine über ihre Dicke homogene Dichteverteilung besitzt, und daß sich im Zuge von Oxidationsprozessen ebenfalls eine Art Dichteprofil längs der Schichtnormalen einstellt, welches dann mit reflektometrischen Messungen und anschließenden Fits bzw. Simulationen analysiert werden könnte. Je nach Aufdampfbedingungen (Rate, Druck, Temperatur, etc.) wird sich eine mehr oder minder porenfreie und mehr oder weniger ausgeprägte kristalline Schichtstruktur ergeben, deren mittlere Dichte je nach Porengröße und Nähe zur Oberfläche schwankt. Diese Variationen müßten in der Reflektometrie sichtbar sein. Man hätte also ein praktisches Analyseverfahren zur Hand, mit dem nicht nur Aussagen zur Qualität der frisch aufgedampften Elektroden-schichten gemacht werden könnten, sondern auch zum Verhalten derselben bei Betrieb (Degradation). Selbst Diffusionsprozesse zwischen Polymer und Metall müßten sichtbar sein.

So vielversprechend sie ist, hat diese Methode jedoch auch ihre Grenzen im Hinblick auf derartige Anwendungen bei Polymer–LEDs. Diese sollen hier kurz aufgezeigt werden.

Die Methode der Reflektometrie kann nie eindeutige Informationen über das zugrundeliegende Dichteprofil des Schichtsystems liefern, da die Phaseninformation in den gemessenen Reflektivitätskurven naturgemäß verlorengegangen ist. Die Implikationen, die sich daraus ergeben, lassen sich z. B. direkt anhand der FFT–Kurven der vorangegangenen Kapitel erkennen. Bei “ungeschickter” Wahl der Einzelschichtdicken lassen sich die FFT–Peaks nicht mehr eindeutig trennen und eine Zuordnung zu den entsprechenden Schichten kann nicht stattfinden. Dies ist der Fall, wenn die Dicke einer Schicht gerade ein ganzzahliges Vielfaches derjenigen einer anderen Schicht oder einer Summe von bestimmten Einzelschichten beträgt.

Gewisse generelle Einschränkungen ergeben sich auch für die Geometrie von Proben, die mittels dieses Verfahrens vermessen werden können, so daß sicherlich nicht jede Art von LED–Anordnung in Frage kommt. Um Reflektometriemessungen wie oben beschrieben durchführen zu können, müssen die Proben eine spiegelartige, flache und unstrukturierte Oberfläche besitzen. Die Idealprobe ist groß, jedoch lassen sich unter Verwendung entsprechender Blenden Proben in Größen bis herunter zu 3mm x 10mm vermessen. Bei extrem glatten Proben können Proben mit Filmdicken bis zu maximal 300nm bei Verwendung von Cu–K $_{\alpha}$ –Strahlung untersucht werden. Nach unten hin gibt es für LED–Proben bezüglich der Schichtdicke keine realistische Grenze. Mittels anderer Röntgenanodenmaterialien (größeres  $\lambda$ ) läßt sich die obere Grenze sogar noch weiter zu höheren Werten hin verschieben (Co oder Cr). Bei Proben mit größerer Rauigkeit sinkt dieser Grenzwert der maximalen Schichtdicke aufgrund der Verschmierung der Kiessig–Oszillationen. Die erreichbare Genauigkeit in der Bestimmung von Schichtdicken liegt bei 0.1%. Zu vermessende Proben sollten eine mittlere Rauigkeit von 5nm nicht überschreiten. Bestimmte Werte der Rauigkeit gelten dann mit einer Genauigkeit von

typischerweise 0.1nm. Möchte man Dichten aus den Messungen bestimmen, so geht dies mit einer Genauigkeit von bis zu  $0.03\text{g/cm}^3$  [3].

Ein letztes Problem, welches nicht die Methode selbst betrifft, sondern das softwaremäßige Fitten der Daten mittels des mitgelieferten Programmes (REFSIM, Fa. Siemens) sei noch erwähnt. Da in einem typischen Reflektogramm die Intensitäten über einen Bereich von bis zu acht Dekaden variieren, ist es sehr wünschenswert, einen Fitgüteparameter zu verwenden, der jeden Datenpunkt je nach Intensität angemessen gewichtet. Diese Gewichtung leistete das Programm jedoch nicht, so daß letztendlich jeder Fit im Bereich kleinerer Intensitäten zu stärkeren Abweichungen zur Meßkurve führte (s. Fitkurven dieses Kapitels).

Abschließend sei noch erwähnt, daß man bei der Untersuchung von Mehrschicht-LED-Anordnungen mittels der Reflektometrie nicht notwendigerweise auf das Vorhandensein einer entsprechend großen Dichtedifferenz der beteiligten Polymere angewiesen ist, so daß die Anforderungen bei der Systemauswahl gelockert werden können. Hat man nämlich die Möglichkeit, anstelle von Röntgenstrahlen mit Neutronen Reflektometrie zu betreiben (wenn Zugang zu entsprechenden Quellen besteht), so reicht es, bei Polymerschichten, die die gleichen oder zu nah beieinanderliegende Dichten besitzen, eine davon zu deuterieren, um den gewünschten Kontrast zu erhalten. Es gelten hier die gleichen Gesetze für die Reflexion, bis auf die Tatsache, daß die zugrunde liegenden physikalischen Prozesse verschiedener Natur sind, da Neutronen an den Kernen der beteiligten Atome gestreut werden und deren Streulängen für Neutronen ausschlaggebend sind [12–13]. Da die Streulänge von Atomen für Neutronen nicht korreliert ist mit der Atommasse, ist daher außerdem zu erwarten, daß die oben beschriebene Problematik des starken Streubeitrages einer ITO-Schicht für Röntgenstrahlung im Neutronenfall nicht auftritt und somit durchaus auch Ein- oder Mehrschichtsysteme mit ITO-Elektrode analysiert werden können.

## 5.5 Zusammenfassung

Die Röntgenreflektometrie erweist sich als eine hilfreiche Methode, um LED-Systeme im Hinblick auf strukturelle und morphologische Eigenschaften zu charakterisieren. Hierunter fallen die Bestimmung der Schichtdicken, der Dichte der beteiligten Polymere, die Rauigkeit der Grenz- und Oberflächen und die Homogenität bzw. Porosität der Einzelschichten. Da prinzipiell die Möglichkeit besteht, diese Systeme auch während des Betriebes zu vermessen, können auch betriebsbedingte Veränderungen studiert werden. Hierzu gehören beispielsweise die Untersuchung der Oxidation bei Betrieb und die damit verbundene Rauigkeits- und Dichteänderungen. Es konnte im Rahmen dieses Teils der Arbeit gezeigt werden, daß außer Monoschichtsysteme auch Mehrschichtsysteme (4–5 Schichten) im Hinblick auf Schichtdicken, Rauigkeiten und Dichteprofile gut charakterisiert werden können, wenn die ITO-Elektrode durch eine leitfähige Polymer-elektrode ersetzt wird. Dabei kann das Verfahren Polymerschichten noch differenzieren, wenn ihre Dichtedifferenz größer ist als 20%.





## 6 Zusammenfassung

Auf dem Forschungsgebiet der organischen Leuchtdioden (LED) gewinnen die Entwicklung und der Einsatz von Materialien mit anisotropen Eigenschaften zunehmend an Bedeutung, da mit Hilfe solcher Materialien sowohl die zugrundeliegenden physikalischen Prozesse besser verstanden als auch die Emissionseigenschaften entscheidend beeinflusst werden können.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit Methoden der Strukturierung von oligo- und polymeren Schichtsystemen für den Einsatz in organischen Leuchtdioden und der physikalischen Charakterisierung solcher makroskopisch anisotroper Schichten. Dabei ist die Aufprägung einer makroskopischen Orientierung, welche durch physikalische Strukturierungsprozesse erzeugt wird, auf ein flüssigkristallines Emittersystem und die Untersuchung der daraus resultierenden Effekte für das emittierte Licht ein Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit. Ein anderer Schwerpunkt besteht in der Untersuchung der Anwendbarkeit der Röntgenreflektometrie auf Multischichtsysteme polymerer LEDs zur Bestimmung von Geometrie- und Morphologieparametern.

Im ersten Teil der Arbeit wurde das Ziel verfolgt, nematische und smektische flüssigkristalline Polymere (LCP) — araliphatische Polyester mit verschiedenen Spacerlängen und Substituenten — sowie PPV aus der Gasphase (CVD-PPV) auf ihre Eignung für den Einsatz in polarisiert abstrahlenden LEDs zu untersuchen. Zu diesem Zwecke wurden die Orientierbarkeit der Substanzen auf geriebenem PI und ihre Emissions- sowie Diodeneigenschaften charakterisiert. Dabei konnte zum ersten Mal gezeigt werden, daß nicht nur nematische LCPs sondern auch smektische LCPs auf geriebenem PI zu Monodomänen orientierbar sind. Derartige Filme eignen sich prinzipiell als aktive Schicht in LEDs und bewirken eine polarisierte Emission.

Mittels zeitaufgelöster Fluoreszenzmessungen konnte bei solchen Monodomänen auf den Ladungsträgertransportprozeß geschlossen werden: es zeigte sich, daß ein nichtpolarisationsselektiver Transport vorliegt (Hopping). Die erreichte Orientierung des Systems kann im Glaszustand eingefroren werden und ist auch bei betriebsbedingtem Aufheizen einer Diode über  $T_g$  thermodynamisch stabil. Maximal erreichte Orientierungsgrade liegen bei  $S = 0.67$  für den phenylsubstituierten Polyester mit dem längsten Spacer. Der erreichbare Orientierungsgrad steigt mit der Spacerlänge der Polyester und zeigt einen gerade/ungerade Effekt, der dazu führt, daß Substanzen mit gerader Anzahl an Methylgruppen besser orientierbar sind als solche mit ungeraden. Der Einbau von nichtmesogenen Biphenyleinheiten durch Copolymerisation führt zu einer Störung in der Ausbildung der smektischen Phase, und man erhält bei genügend hohem Anteil eine nematische Phase.

Das Verfahren zur Orientierung wurde hinsichtlich der zu verwendenden Temperatur und -temperatur ebenso wie in bezug auf die geeignete Behandlung des PIs optimiert. Die Polymerketten des verwendeten PIs sind in den obersten Schichten durch das Bürsten orientiert worden, REM-Aufnahmen zeigen zusätzlich eine riefenartige Oberflächentopographie.

Versuche, aus der Gasphase stammendes PPV auf gebürstetem PI oder gebürstetem PPV durch epitaktisches Wachstum zu orientieren, verliefen negativ. Röntgenstrukturuntersuchungen zeigten, daß CVD-PPV — je nach Art der Vorbehandlung — amorph bzw. teilkristallin mit starker Defektstruktur auftritt und folglich nicht epitaktisch wachsbearbeitbar ist. Die verwendete Orientierungsmethode wird mit anderen existierenden Verfahren verglichen und es werden Vorschläge zur Optimierung gemacht.

Cholesterische Oligosiloxane als Wirtssysteme wurden im zweiten Teil der Arbeit im Hinblick auf mögliche Anwendungen in LEDs mit dem achiralen Fluoreszenzfarbstoff DANS als Gastmolekül gemischt. Das System wurde in Form einer Grandjean-Textur verglast und auf seine Polarisations-eigenschaften in der Emission hin untersucht. Bei unpolarisierter Anregung

der Farbstoffe zeigte das Fluoreszenzlicht aufgrund der Wechselwirkung mit dem helicalen Wirtssystem auch außerhalb des Gebietes der Selektivreflexion eine im allgemeinen elliptische Polarisation, wobei der Polarisationsgrad für das untersuchte System bei etwa 5% lag. Der Helixdrehsinn des Gast-Wirtssystems wurde ermittelt (d-Helix) und in Zusammenhang mit dem Drehsinn des emittierten elliptisch polarisierten Lichtes (lep) gebracht.

Die in der Arbeit zur Charakterisierung verwendete Meßmethode der Universalpolarimetrie läßt eine exakte Analyse des polarisierten Fluoreszenzlichtes nicht nur der hier verwendeten cholesterischen Systeme sondern auch von anderen Emitttermaterialien zu. Bestimmen lassen sich der Polarisationsgrad, die Elliptizität, der Azimuth und der Drehsinn. Damit stellt diese Methode eine wertvollen Ergänzung zur Untersuchung von LEDs im Hinblick auf Polarisationseigenschaften dar.

Die Charakterisierung der vorliegenden Schichtsysteme mit Hilfe einer neuen Methode war Inhalt des letzten Teils der vorliegenden Arbeit. Dabei konnte gezeigt werden, daß die Röntgenreflektometrie eine wertvolle Ergänzungsmethode darstellt, um LED-Systeme im Hinblick auf strukturelle und morphologische Eigenschaften zu analysieren. Hierunter fallen die Bestimmung der Schichtdicken und der Dichte der beteiligten Polymere, die Ermittlung der Rauigkeit der Grenz- und Oberflächen und die Charakterisierung der Homogenität bzw. der Porosität der Einzelschichten. Prinzipiell besteht auch die Möglichkeit, diese Systeme während des Betriebes (on-line) zu vermessen, so daß ebenfalls betriebsbedingte Veränderungen studiert werden können. Hierzu gehören beispielsweise die Untersuchung des Prozesses der Oxidation und die damit verbundene Rauigkeits- und Dichteänderungen.

Es konnte gezeigt werden, daß außer Monoschichtsysteme auch Mehrschichtsysteme (4–5 Schichten) im Hinblick auf Schichtdicken, Rauigkeiten und Dichteprofile gut charakterisiert werden können, wenn die ITO-Elektrode durch eine leitfähige Polymerelektrode ersetzt wird. Dabei kann das Verfahren Polymerschichten noch differenzieren, wenn ihre Dichtedifferenz größer ist als 20%. Das Potential und auch die Grenzen der Methode für derartige Anwendungen werden in der Arbeit diskutiert.

## 7 Anhang

### Literaturverzeichnis

#### Kapitel 1

- [1] Miller, J. S., *Adv. Mater.* **5**(9), 671 (1993).
- [2] Pope, M., Kallmann, H. P., Magnante, P., *J. Chem. Phys.* **38**, 2042 (1963).
- [3] Burroughes, J. H., Bradley, D. D. C., Brown, A. R., Marks, R. N., Mackay, K., Friend, R. H., Burns, P. L., Holmes, A. B., *Nature* **347**, 539 (1990).
- [4] Kido, J., *Science* **267**, 1332 (1995).
- [5] Stegemeyer, H. (Guest Ed.) “*Liquid Crystals*”, Steinkopff-Verlag, Darmstadt 1993.
- [6] Stegemeyer, H., *Ber. Bunsen-Gesellsch.*, **78**(9), 860 (1974).
- [7] Bergmann/Schäfer “*Lehrbuch der Experimentalphysik*”, Bd. III, Walter de Gruyter, Berlin 1987.
- [8] Kelker, H., Hatz, R. “*Handbook of Liquid Crystals*”, Verlag Chemie, Weinheim (1980).
- [9] Demus, D., Richter, L. “*Textures of Liquid Crystals*”, Verlag Chemie, Weinheim (1978).
- [10] Williams, G. E. in Chilton, J. A. and Goosey, M. T. (Editors) “*Special polymers for Electronics and Optoelectronics*”, Chapman & Hall, London (1995).
- [11] White, J. L., Fellers, J. F., *J. Appl. Polym. Sci. Symp.* **33**, 137 (1978).
- [12] Calundann, G. W., Gaffe, M. (1982) in “*Proceedings of Robert A. Welch Conference on Chemical Research. XXVI. Synthetic Polymers*”, Texas, p. 247.
- [13] Blumstein, A., Gauthier, M. M., Thomas, O., Blumstein, R. B., *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **79**, 33 (1985).
- [14] Windle, A. H., Viney, Ch., Golombok, R., Donald, A. M., Mitchell, G. R., *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **79**, 55 (1985).
- [15] Ballauff, M., Schmidt, G. F., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **147**, 163 (1987).
- [16] Plate, N. A., Shibaev, V. P., “*Comb-like Polymers and Liquid Crystals*”, Khimia, Moskau (1980).
- [17] Finkelmann, H., Ringsdorf, H., Siol, W., Wendorff, J. H., *Amer. Chem. Soc., Polymer Prepr.* **18**, 22 (1978).
- [18] Finkelmann, H., Happ, H., Ringsdorf, H., *Angew. Chemie* **90**, 992 (1978).
- [19] Talrose, R. V., Kostromin, S. G., Shibaev, V. P., Plate, N. A., Kresse, H., Saner, K., Demus, D., *Makromol. Chemie, Rap. Comm.* **2**, 305 (1981).
- [20] Finkelmann, H., Ringsdorf, H., Wendorff, J. H., *Makromol. Chemie* **179**, 273 (1978).
- [21] Wendorff, J. H., Finkelmann, H., Ringsdorf, H., *Amer. Chem. Soc., Polymer Prepr.* **18**, 12 (1978).
- [22] Zhang, C., von Seggern, H., Pakbaz, K., Kraabel, B., Schmidt, H.-W., Heeger, A. J., *Synth. Met.* **62**, 35 (1994).
- [23] Von Seggern, H., Schmidt-Winkel, P., Zhang, C., Pakbaz, K., Kraabel, B., Heeger, A. J., Schmidt, H.-W., *Polym. Prepr.* **34**, 532 (1993).

- [24] Vestweber, H., Sander, R., Greiner, A., Heitz, W., Mahrt, R. F., Bäßler, H., *Synthetic Metals* **64**, 141 (1994).
- [25] Burn, P. L., Holmes, A. B., Kraft, A., Bradley, D. D. C., Brown, A. R., Friend, R. H., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 32 (1992).
- [26] Schäfer, O., Mang, S., Arici, E., Lüssem, G., Unterlechner, C., Wendorff, J. H., Greiner, A., *Macromol. Chem. Phys.*, in press.
- [27] Bradley, D. D. C., Brown, A. R., Burn, P. L., Friend, R. H., Holmes, A. B., Kraft, A. in *Proc. Int. Winter School Electronic Properties of Conjugated Polymers, Kirchberg, Österreich, Springer series in Solid State Sciences*, Vol. **99**, Springer, Berlin (1991).
- [28] Brown, A. R., Greenham, N. C., Burroughes, J. H., Bradley, D. D. C., Friend, R. H., Burn, P. L., Kraft, A., Holmes, A. B., *Chem. Phys. Lett.* **200**, 46 (1992).
- [29] Brown, A. R., Burn, P. L., Bradley, D. D. C., Friend, R. H., Kraft, A., Holmes, A. B., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **216**, 111 (1992).
- [30] Malliaras, G. G., Herrema, J. K., Wildeman, J., Wieringa, R. H., Gill, R. E., Lampoura, S. S., Hadziioannou, G., *Adv. Mater.* **5**, 721 (1993).
- [31] Zhang, C., Braun, D., Heeger, A. J., *J. Appl. Phys.* **73**, 5177 (1993).
- [32] Burn, P. L., Holmes, A. B., Kraft, A., Bradley, D. D. C., Brown, A. R., Friend, R. H., Gymer, R. W., *Nature* **356**, 47 (1992).
- [33] Bates, F. S., Fredrickson, G. H., *Ann. Rev. Phys. Chem.* **41**, 525 (1990).
- [34] Watanabe, J., Krigbaum, W. R., *Macromolecules* **17**, 2288 (1984).
- [35] Gagnon, D. R., Capistran, J. D., Karasz, F. E., Lenz, R. W., *Polymer Bulletin* **12**, 293 (1984).
- [36] Dyreklev, P., Berggren, M., Inganäs, O., Andersson, M. R., Wennerström, O., Hjertberg, T., *Adv. Mater.* **7**(1), 43 (1995).
- [37] Cimrova, V., Remmers, M., Neher, D., Wegner, G., *Adv. Mater.* **8**(2), 146 (1996).
- [38] Pal, A. J., Paloheimo, J., Stubb, H., *Appl. Phys. Lett.* **67**, 3909 (1995).
- [39] Dissertation M. Oberski, Universität Marburg (1993).
- [40] Lüssem, G., Festag, R., Greiner, A., Schmidt, C., Unterlechner, C., Heitz, W., Wendorff, J. H., Hopmeier, M., Feldmann, J., *Adv. Mater.* **7**, 923 (1995).
- [41] Lüssem, G., Geffarth, F., Greiner, A., Heitz, W., Hopmeier, M., Oberski, M., Unterlechner, C., Wendorff, J. H., *Liquid Crystals* **21**(6), 903 (1996).
- [42] Pollmann, P., Mainusch, K.-J., Stegemeyer, H., *Zeitschr. f. Phys. Chem.: Neue Folge* **103**, 295 (1976).

## Kapitel 2

- [1] Chance, R. R., Prock, A., Silbey, R., *J. Chem. Phys.* **62**, 2245 (1975).
- [2] Burns, S. E., Greenham, N. C., Friend, R. H., *Synth. Met.* **76**, 205 (1996).
- [3] Paulson, B., *J. Phys. Chem.* **97**, 13042 (1993).
- [4] Borsenberger, P. M., Weiss, D. S., *“Organic Photoreceptors for Imaging Systems”*, Decker, New York (1993).
- [5] Antoniadis, H., Abkowitz, M. A., Hsieh, B. R., *Appl. Phys. Lett.* **65**, 2030 (1994).
- [6] Parker, I. D., *J. Appl. Phys.* **75**, 1656 (1994).
- [7] Vestweber, H., *Synth. Met.* **68**, 263 (1995).
- [8] Rikken, G., *Appl. Phys. Lett.* **65**, 219 (1994).

- [9] Smith, D. L., Davids, P. S., Kogan, S. M., in “*Proceedings of the 1996 Electronic Materials Conference*”, Santa Barbara, CA, 26 bis 28 Juni 1996 (Minerals, Metals and Materials Society (TMS), Warrendale, PA, 1996), p. 14.
- [10] Greenham, N. C., Friend, R. H., Bradley, D. D. C., *Adv. Mater.* **6**(6), 491 (1994).
- [11] Haller, I., *Appl. Phys. Lett.* **24**, 349 (1974).
- [12] Cognard, J. in “*Molecular Crystals and Liquid Crystals Supplement Series*”, Dienes, G. J., (Ed.) Vol. **1**, pp. 1–77, Gordon and Breach Science Publishers, London (1982).
- [13] Mauguin, P., *Bull. Soc. Fr. Min.* **34**, 71 (1911).
- [14] Berreman, D. W., *Physical Review Letters* **28**(26), 1683 (1972).
- [15] Castellano, J., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **94**, 33 (1983).
- [16] Patel, J. S., Leslie, T. M., Goodby, J. W., *Ferroelectrics* **59**, 137 (1984).
- [17] Sugimura, A., Zhong–Can, O.–Y., *Liquid Crystals* **14**(2), 319 (1993).
- [18] Geary, J. M., Goodby, J. W., Kmetz, A. R., Patel, J. S., *Journal of Applied Physics* **62**(10), 4100 (1987).
- [19] Ishihara, S., Wakemoto, H., Nakazima, K., Matsuo, Y., *Liquid Crystals* **4**(6), 669 (1989).
- [20] Tarczon, J. C., Miyano, K., *J. Chem. Phys.* **73**, 1994 (1980).
- [21] Aoyama, H., Yamazaki, Y., Matsuura, N., Mada, H., Kobayashi, S., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **72**, 127 (1981).
- [22] Geary, J. M., Goodby, J. W., Kmetz, A. R., Patel, J. S., *J. Appl. Physics* **62**, 4100 (1987).
- [23] Watanabe, T., *Japanese Patent* **58–30728** (1983).
- [24] Yokokura, H., *Japanese Patent* **56–114925** (1981).
- [25] Noda, K., *Japanese Patent* **61–226732** (1986).
- [26] Nozaki, Ch., Imamura, N., Sano, Y., *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 4352 (1993).
- [27] Murakami, M., Fuji, H., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **225**, 259 (1993).
- [28] Yokokura, H., Myrvold, B.O., Kondo, K., Ohara, S., *J. Mater. Chem.* **4**, 1667 (1994).
- [29] Nejoh, H., *Surf. Sci.* **256**, 94 (1991).
- [30] Murata, M., Awaji, H., Isurugi, M., Uekita, M., Towada, Y., *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L139 (1992).
- [31] Volksen, W. in “*Advances in Polymer Science*”, Vol. **117**, edited by P. M. Hergenrother, Springer–Verlag, Berlin (1994).
- [32] Janning, J. L., *Applied Physics Letters* **21**(4), 173 (1972).
- [33] Baur, G., Wittwer, V., Berreman, D. W., *Phys. Lett., A*, **56**, 142 (1976).
- [34] Cheng, J., Boyd, G.D., *Appl. Phys. Lett.* **35**, 15 (1979).
- [35] Urbach, W., Boix, M., Guyon, E., *Applied Physics Letters* **25**(9), 479 (1974).
- [36] Seo, D.–S., Matsuda, H., Oh–Ide, T., Kobayashi, S., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **224**, 13 (1993).
- [37] Seo, D.–S., Kobayashi, S., Nishikawa, M., Kim, J.–H., Yabe, Y., *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1334 (1995).
- [38] Ikeno, H., Oh–Saki, A., Nitta, M., Ozaki, N., Yokoyama, Y., Nakaya, K., Kobayashi, S., *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L475 (1988).
- [39] Kawata, Y., Takatoh, K., Hasegawa, M., Sakamoto, M., *Liquid Crystals* **16**(6), 1027 (1994).
- [40] Heilmeyer, G. H., Zanoni, L. A., Barton, L. A., *Proc. IEEE* **56**, 1162 (1968).

- [41] Finkelmann, H., Naegele, D., Ringsdorf, H., *Makromolekulare Chemie* **180**, 803 (1979).
- [42] Maret, G., Blumstein, A., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **88**, 295 (1982).
- [43] Patel, J. S., Lee, S.-D., Baker, G. L., Shelburne, J. A., *Applied Physics Letters* **56**(2), 131 (1990).
- [44] Fahlman, M., Rasmusson, J., Kaeriyama, K., Clark, D. T., Beamson, G., Salaneck, W. R., *Synthetic Metals* **66**, 123 (1994).
- [45] Wittmann, J. C., Smith, P., *Nature* **352**, 414 (1991).
- [46] Pooley, C. M., Tabor, D., *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **329**, 251 (1972).
- [47] Dyreklev, P., Berggren, M., Inganäs, O., Andersson, M. R., Wennerström, O., Hjertberg, T., *Advanced Materials* **7**(1), 43 (1995).
- [48] Bradley, D. D. C., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **20**, 1389 (1987).
- [49] Machado, J. M., Masse, M. A., Karasz, F. E., *Polymer* **30**, 1992 (1989).
- [50] Patil, A. O., *Polym. News* **14**, 234 (1989).
- [51] Tokito, S., Momii, T., Murata, H., Tsutsui, T., Saito, S., *Polymer* **31**, 1137 (1990).
- [52] Simpson, J. H., Rice, D. M., Karasz, F. E., *Macromolecules* **25**, 2099 (1992).
- [53] Massardier, V., Cajipe, V. B., Nguyen, T. P., Tran, V. H., *Synthetic Metals* **75**, 169 (1995).
- [54] Mc Millan, W. L., *Phys. Rev.* **A4**, 1238 (1971).
- [55] Fraser, R. D. B., *J. Chem. Phys.* **21**, 1511 (1953).
- [56] Fraser, R. D. B., *J. Chem. Phys.* **29**, 1428 (1958).
- [57] Nishijima, Y., Onogi, Y., Asai, T., *Journal of Polymer Science* **15**, 237 (1966).
- [58] Hennecke, M., Kauffmann, H. F., *Chem. Phys.* **158**, 391 (1991).
- [59] Stein, R.S., *Journ. Pol. Sci. A2* **6**, 1975 (1968).
- [60] Damerau, T., Hennecke, M., *Journ. Chem. Phys.* **103**(14), 6232 (1995).
- [61] Stokes, G., *Trans. Cambridge Phil. Soc.* **9**, 399 (1852).
- [62] Mueller, H., *J. Opt. Soc. Am.* **38**, 661 (1948).
- [63] Walker, M. J., *American Journal of Physics* **22**, 170 (1954).
- [64] Born, M., Wolf, E. "Principles of Optics", Pergamon Press, Oxford (1965).
- [65] Shurcliff, W. A. "Polarized Light", Harvard University Press, Cambridge (1962).
- [66] Remmer, M., Cimrova, V., Schulze, M., Neher, D., Wegner, G., *Bayreuth Polymer & Materials Research Symposium*, 51 (1995).
- [67] Cimrova, V., Remmers, M., Neher, Dieter, Wegner, G., *Adv. Mater.* **8**(2), 146 (1996).
- [68] Sariciftci, N. S., Lemmer, U., Vacar, D., Heeger, A. J., Janssen, R. A. J., *Adv. Mater.* **8**(8), 651 (1996).
- [69] Grell, M., Bradley, D. D. C., Inbasekaran, M., Woo, E. P., *Adv. Mater.* **9**(10), 798 (1997).
- [70] Bolognesi, A., Bajo, G., Paloheimo, J., Östergard, T., Stubb, H., *Adv. Mater.* **9**(2), 121 (1997).
- [71] Hauge, P. S., Dill, F. H., *Optics Communications* **14**(4), 431 (1975).
- [72] Hauge, P. S., Dill, F. H., *IBM Journal of Research and Development* **17**, 472 (1973).
- [73] Hauge, P. S., *Journal of the Optical Society of America* **68**(11), 1519 (1978).
- [74] Hauge, P. S., *Optics Communications* **17**(1), 74 (1976).

- [75] Aspnes, D. E., Hauge, P. S., *Journal of the Optical Society of America* **66**(9), 949 (1976).
- [76] Aspnes, D. E., *Optics Communications* **8**(3), 222 (1973).
- [77] Die Grundlage für das hier verwendete Meßsystem war ein Aufbau von T. Fuhrmann für Beugungsexperimente/Ellipsometrie, welcher entsprechend modifiziert wurde.
- [78] Skinner, C. A., *Journal of the Optical Society of America & Rev. Sci. Instr.* **12**, 491 (1925).
- [79] Demus, D., Richter, L. “*Textures of Liquid Crystals*”, Verlag Chemie, Weinheim (1978).
- [80] de Vries, H., *Acta Crystallographica* **4**, 219 (1951).
- [81] Oseen, C. W., *Trans. Faraday Soc.* **29**, 833 (1933).
- [82] Sackmann, E., Voss, J., *Chem. Phys. Lett.* **14**, 528 (1972).
- [83] Pollmann, P., Mainusch, K.-J., Stegemeyer, H., *Zeitschr. Phys. Chem.: Neue Folge* **103**, 295 (1976).
- [84] Stegemeyer, H., Stille, W., Pollmann, P., *Isr. Journ. Chem.* **18**, 312 (1979).
- [85] Dissertation K.-J. Mainusch, Technische Universität Berlin (1974).

### Kapitel 3

- [1] Franke, H., Crow, J. D., *Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng.* **651**, 102 (1986).
- [2] Reuter, R., Franke, H., Feger, C., *Appl. Optics* **27**, 4565 (1988).
- [3] Merck Datenblatt ZLI-2650, April 1985.
- [4] Dissertation M. Oberski, Universität Marburg (1993).
- [5] Oberski, J., Festag, R., Schmidt, C., Lüssem, G., Wendorff, J. H., Greiner, A., Hopmeier, M., Motamedi, F., *Macromolecules* **28**, 8676 (1995).
- [6] Diplomarbeit C. Schmidt, Universität Marburg (1994).
- [7] Dissertation K.-U. Clauswitz, Universität Marburg (in Vorbereitung).
- [8] Burroughes, J. H., Bradley, D. D. C., Brown, A. R., Marks, R. N., Mackay, K., Friend, R. H., Burns, P. L., Holmes, A. B., *Nature* **347**, 539 (1990).
- [9] Burn, P. L., Holmes, A. B., Kraft, A., Bradley, D. D. C., Brown, A. R., Friend, R. H., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 32 (1992).
- [10] Dissertation O. Schäfer, Universität Marburg (1996).
- [11] Schäfer, O., Greiner, A., Pommerehne, J., Guß, W., Vestweber, H., Tak, Y. H., Bäßler, H., Schmidt, C., Lüssem, G., Scharfel, B., Stümpflein, V., Wendorff, J. H., Spiegel, S., Möller, C., Spiess, H. W., *Synth. Metals* **82**, 1 (1996).
- [12] Fischer, A., *Zeitschr. Naturf.* **9a**, 508 (1954).
- [13] Bornside, D. E., Macosko, C. W., Scriven, L. E., *Soc. Imaging Sci. Tech.* **13**, 122 (1987).
- [14] Washo, B.D., *IBM Journ. Res. Develop* **21**, 190 (1977).
- [15] Meyerhofer, D., *Journ. Appl. Phys.* **49**(7), 3993 (1978).
- [16] Daughton, W. J., Givens, L. F., *J. Electrochem. Soc.* **129**, 173 (1982).
- [17] Aufbau DKI, Darmstadt, eigene Abwandlung.
- [18] Die Arbeitsgruppe Bäßler stellte freundlicherweise die Meßapparatur zur Verfügung.
- [19] Die Messungen wurden in Zusammenarbeit mit M. Hopmeier (FB Physik) durchgeführt.
- [20] Demtröder, W. “*Laserspektroskopie*”, Springer Verlag, Berlin (1991).

- [21] Hesse, M., Meier, H., Zeeh, B. "Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie", Thieme Verlag, Stuttgart (1991).
- [22] Berreman, D. W., *Physical Review Letters* **28**(26), 1683 (1972).
- [23] Frank, F. C., *Discuss. Faraday Soc.* **25**, 19 (1958).
- [24] Cheng, J., Boyd, G. D., *Applied Physics Letters* **35**(6), 444 (1979).
- [25] Ishihara, S., Wakemoto, H., Nakazima, K., Matsuo, Y., *Liquid Crystals* **4**(6), 669 (1989).
- [26] Geary, J. M., Goodby, J. W., Kmetz, A. R., Patel, J. S., *J. Appl. Physics* **62**, 4100 (1987).
- [27] Diplomarbeit F. Geffarth, Universität Marburg (1997).
- [28] Diplomarbeit C. Unterlechner, Universität Marburg (1996)
- [29] Die Substanzen wurden freundlicherweise von O. Schäfer zur Verfügung gestellt.
- [30] Kang, S.W., Chung, S. E., Jin, S. H., Lee, J. S., Lee, J. C., *Synth. Met.* **71**, 2213 (1995).
- [31] Faraggi, E.Z., Chayet, H., Cohen, G., Neumann, R., Avny, Y., Davidov, D., *Adv. Mater.* **7**(8), 742 (1995).
- [32] Massardier, V., Cajipe, V. B., Nguyen, T. P., Tran, V. H., *Synthetic Metals* **75**, 169 (1995).
- [33] Staring, E. G. J., Braun, D., Rikken, G. L. J. A., Demandt, R. J. C. E., Kessener, Y. A. R. R., Bouwmans, M., Broer, D., *Synth. Met.* **67**, 71 (1994).
- [34] Granier, T., Thomas, E. L., Gagnon, D. R., Karasz, F. E., Lenz, R. W., *Journ. Polym. Sci. B* **24**, 2793 (1986).
- [35] Gagnon, D. R., Capistran, J. D., Karasz, F. E., Lenz, R. W., *Polym. Bull.* **12**, 293 (1984).
- [36] Dyreklev, P., Berggren, M., Inganäs, O., Andersson, M. R., Wennerström, O., Hjertberg, T., *Advanced Materials* **7**(1), 43 (1995).
- [37] Wittmann, J. C., Smith, P., *Nature* **352**, 414 (1991).
- [38] Hansma, H., Motamedi, F., Smith, P., Hansma, P., Wittmann, J. C., *Polymer* **33**(3), 647 (1992).
- [39] Srinivasan, R., Braren, B., *Appl. Phys. Lett.* **53**, 1233 (1988).
- [40] Schadt, M., Schmitt, K., Kozinkov, V., Chigrinov, V., *Jpn. Journ. Appl. Phys.* **31/Part 1** (7), 2155 (1992).
- [41] Gibbons, W. M., Shannon, P. J., Sun, S. T., Swetlin, B. J., *Nature* **351**, 49 (1991).
- [42] Ichimura, K., Hayashi, Y., Akiyama, H., Ikeda, T., *Appl. Phys. Lett.* **64**, 449 (1993).

## Kapitel 4

- [1] Pollmann, P., Mainusch, K.-J., Stegemeyer, H., *Zeitschrift für Physikalische Chemie: Neue Folge* **103**, 295 (1976).
- [2] Stegemeyer, H., Stille, W., Pollmann, P., *Israel Journal of Chemistry* **18**, 312 (1979); Dissertation W. Stille, Universität Paderborn (1983).
- [3] Dissertation T. Fuhrmann, Universität Marburg (1997); Diplomarbeit I. Lieker, Universität Marburg (1997).
- [4] Grandjean, F., *C. R. Acad. Sci. Paris* **172**, 71 (1921).
- [5] Cano, R., *Bull. Soc. Franc. Mineral. Crist.* **90**, 333 (1967).
- [6] Diplomarbeit F. Geffarth, Universität Marburg (1997).



- [7] Gerber, P.R., *Zeitschrift für Naturforschung* **35a**, 619 (1980).
- [8] Saeva, F. D., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **23**, 171 (1973).
- [9] Gottarelli, G., Samori, B., Stremmenos, C., *Chemical Physics Letters* **40**(2), 308 (1976).
- [10] Gottarelli, G., Samori, B., Marzocchi, S., Stremmenos, C., *Tetrahedon Letters* **24**, 1981 (1975).
- [11] Lippert, E., *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Physik. Chemie* **61**, 962 (1957).
- [12] Kelly, S. M., *J. Mater. Chem.* **5**, 2047 (1995).
- [13] Stegemeyer, H., *Ber. Bunsen-Gesellsch.*, **78**(9), 860 (1974).

## Kapitel 5

- [1] Kiessig, H., *Annalen der Physik* **10**(7), 715 (1931).
- [2] Kiessig, H., *Annalen der Physik* **10**(7), 769 (1931).
- [3] Zorn, G. M., *Siemens Analytical Application Note* **337**(1), 1 (1994).
- [4] Parratt, L. G., *Physical Review* **95**(2), 359 (1954).
- [5] Schlomka, J.-P., Tolan, M., Schwalowsky, L., Seeck, O. H., Stettner, J., Press, W., *Phys. Rev. B* **51**, 2311 (1995).
- [6] Sinha, S. K., Sirota, E. B., Garoff, S., Stanley, H. B., *Phys. Rev. B* **38**, 2297 (1988).
- [7] De Boer, D. K. G., *Phys. Rev. B* **49**, 5817 (1994).
- [8] Diplomarbeit O. Bahr, Universität Kiel (1995).
- [9] Die Substanz wurde freundlicherweise von O. Schäfer zur Verfügung gestellt.
- [10] Stamm, M., *Progress in Colloid & Polymer Science* **85**, 55 (1991).
- [11] Christ, T., Geffarth, F., Glösen, B., Kettner, A., Lüssem, G., Schäfer, O., Stümpflein, V., Wendorff, J. H., Tsukruk, V. V., *Thin Solid Films* **302**, 214 (1997).
- [12] Fernandez, M. L., Higgins, J. S., Penfold, J., Ward, R. C., Shackleton, C., Walsh, D. J., *Polymer* **29**, 1923 (1988).
- [13] Schmitt, J., Grünwald, T., Decher, G., Pershan, P. S., Kjaer, K., Lösche, M., *Macromolecules* **26**, 7058 (1993).

## Definition der verwendeten Abkürzungen

AUFP := automatisches Universal–Fourier–Polarimeter

BR := Bürstrichtung

CP := Copolymer

CVD := Chemical Vapour Deposition

DANS := p–Dimethylamino–p–Nitrostilben

DSC := Differential Scanning Calorimetry

EL := Elektrolumineszenz

FFT := Fast Fourier Transformation

FWHM := Full Width at Half Maximum

GJT := Grandjean–Textur

HOMO := Highest Occupied Molecular Orbital

ITO := Indium–Tin–Oxide

KS := Koordinatensystem

LB := Langmuir–Blodgett

LC := Liquid Crystal

LCD := Liquid Crystal Display

LCP := Liquid Crystalline Polymer

LD := Lineardichroismus

LED := Light Emitting Diode

LWL := Lichtwellenleiter

LUMO := Lowest Unoccupied Molecular Orbital

MBBA := p–Butyl–N–(p–Methoxybenzyliden)–Anilin

MCLCP := Main Chain Liquid Crystal Polymer

MM := Müller–Matrix

NLO := Nonlinear Optics

OP := Ordnungsparameter

OVF := Orientierungsverteilungsfunktion

PI := Polyimid

PL := Photolumineszenz

PLED := Polymer Light Emitting Diode

PM := Polarisationsmikroskop

POFE := polarisationsoptisches Funktionselement

PPPV := Poly(phenyl–p–phenylenvinylen)

PPV := Poly(p–phenylenvinylen)

PPX := Poly(p–xylylen)

PSu := Poly(sulfon)

PTFE := Poly(tetrafluorethylene)

QA := Quantenausbeute

REM := Rasterelektronenmikroskopie

rep/lep := rechts/links elliptisch polarisiert

RT := Raumtemperatur

rzp/lzp := rechts/links zirkular polarisiert

SAXS := Small Angle X-Ray Scattering

SBK := Soleil-Babinet-Kompensator

SP := Stokesscher Parameter

SPR := Sulfonium-Precursor-Route

TCE := Tetrachlorethan

TGA := Thermogravimetrische Analyse

ÜDM := Übergangsdipolmoment

VWP := Viertelwellenlängen-Plättchen

WAXS := Wide Angle X-Ray Scattering

ZD := Zirkulardichroismus

## Publikationen und Tagungsbeiträge

Teile dieser Arbeit wurden/werden veröffentlicht als:

- Lüssem, G., Festag, R., Greiner, A., Schmidt, C., Unterlechner, C., Heitz, W., Wendorff, J. H., Hopmeier, M., Feldmann, J.: "Polarized photoluminescence of liquid crystalline polymers with isolated arylenevinylene segments in the main chain", *Adv. Mater.* **7**, 923 (1995).
- Oberski, J., Festag, R., Schmidt, C., Lüssem, G., Wendorff, J. H., Greiner, A., Hopmeier, M., Motamedi, F.: "Synthesis and structure–property relationships of processable liquid crystalline polymers with arylenevinylene segments in the main chain for light–emitting applications", *Macromolecules* **28**, 8676 (1995).
- Lüssem, G., Geffarth, F., Greiner, A., Heitz, W., Hopmeier, M., Oberski, M., Unterlechner, C., Wendorff, J. H.: "Polarized electroluminescence of light emitting liquid crystalline polymers", *Liquid Crystals* **21**(6), 903 (1996).
- Schäfer, O., Greiner, A., Pommerehne, J., Guß, W., Vestweber, H., Tak, Y. H., Bäßler, H., Schmidt, C., Lüssem, G., Scharrel, B., Stümpflein, V., Wendorff, J. H., Spiegel, S., Möller, C., Spiess, H. W.: "Poly(p–phenylenevinylene) by chemical vapour deposition: synthesis, structural evolution, glass transition, electroluminescence and photoluminescence", *Synth. Metals* **82**, 1 (1996).
- Christ, T., Geffarth, F., Glösen, B., Kettner, A., Lüssem, G., Schäfer, O., Stümpflein, V., Wendorff, J. H., Tsukruk, V. V.: "Analysis of light emitting diodes by X–ray reflectivity measurements", *Thin Solid Films* **302**, 214 (1997).
- Schäfer, O., Mang, S., Arici, E., Lüssem, G., Unterlechner, C., Wendorff, J. H., Greiner, A.: "Simple poly(p–xylylene)s as precursor polymers for poly(arylenevinylene)s and segmented poly(arylenevinylene)s: Synthesis, polymer analogous reactions, thermal properties and optical properties", *Macromol. Chem. Phys.*, in press.
- Lüssem, G., Wendorff, J. H.: "Liquid crystalline materials for LEDs", *Polym. Adv. Technol.*, in press.

Tagungsbeiträge:

- "Polarisierte Photolumineszenz flüssigkristalliner Polymerer mit isolierten Arylenvinylene–Segmenten in der Hauptkette", Frühjahrstagung der DPG, Marburg 1996.
- "Polarized Electroluminescence of Liquid Crystalline Polymers with isolated Arylenevinylene Segements in the Main Chain", 6<sup>th</sup> EPF–Symposium on Polymeric Materials, Kreta 1996.

## **Erklärung**

Ich versichere, daß ich meine Dissertation selbständig ohne unerlaubte Hilfe angefertigt habe und mich dabei keiner anderen als der von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe.

Die Dissertation wurde in der jetzigen oder einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen Hochschule eingereicht und hat noch keinen sonstigen Prüfungszwecken gedient.

Marburg, den 07. 01. 1998

## Danksagung

Herrn Prof. Dr. J. H. Wendorff danke ich sehr herzlich für die exzellente Betreuung meiner Arbeit, für seine ständige Diskussionsbereitschaft und für die vielen Anregungen zur Arbeit.

Herrn Prof. Dr. H. Bäßler danke ich für das Interesse an meiner Arbeit und für die Übernahme des Korreferates.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Priv. Doz. Dr. A. Greiner, der mit großem Fachwissen, ständigem Einsatz und Ansporn in hohem Maße zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Herrn Prof. Dr. V. V. Tsukruk (Western Michigan University, USA) danke ich für die Einführung in die Röntgenreflektometrie.

Meinen Diplomanden/innen C. Unterlechner, F. Geffarth und E. Arici danke ich für das mir entgegengebrachte Vertrauen und die Mithilfe bei diesem Projekt.

M. Hopmeier danke ich für die Messungen der zeitaufgelösten Fluoreszenz.

Für die Überlassung von optischen Komponenten und Meßgeräten sowie für die großzügige Gewährung von Meßzeit im Optiklabor danke ich T. Fuhrmann, I. Lieker und A. Stracke.

Den Mitgliedern der Arbeitsgruppen Heitz und Bäßler danke ich für ihre Kooperationsbereitschaft, vor allem aber Dr. O. Schäfer, K.-U. Clauswitz, F. Abed El-Al.

Dem Sprecher des Marburger Graduiertenkollegs, Prof. Dr. P. Thomas, und der DFG danke ich für die Bereitstellung von Reisemitteln zur Teilnahme an internationalen Tagungen.

Der Pressestelle der Universität Marburg danke ich für die Gelegenheit zur Projektpräsentation am Gemeinschaftsstand hessischer Hochschulen auf der Hannover-Industriemesse 1995, insbesondere Herrn Großmann für sein Engagement.

Den Mitgliedern der Arbeitsgruppe danke ich für ihre Hilfsbereitschaft und das gute Arbeitsklima. Allen Mitgliedern des Fachbereiches, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben, insbesondere Herrn A. Seibert, danke ich ebenfalls.